

K a l i ó D é n e s

n-Bután reakciók tanulmányozása
aluminosilikát katalizátoron.

Kandidátusi disszertáció

1961.

T a r t a l o m

Bevezetés	1
I. A kísérletek ismertetése.	10
1./ Az alapanyagok és a kísérleti berendezés.	10
a./ Butének előállítása.	10
b./ A katalizátor.	12
c./ A kísérleti berendezés.	12
d./ A reaktor.	15
2./ A kísérletek leírása. A kísérleti adatok megnevezése.	23
3./ A kísérletek értékelése.	25
a./ A polimerizáció kiszámítása.	25
b./ A gázösszetétel adatok értékelése.	31
II. Adsorpció jelesei.	33
1./ A katalitikus aktivitás változása.	33
2./ Az adszorbeált fázis kialakulása, jellege és szerepe a katalízisben. Az adszorpció külső meghatározása.	37
a./ Az I. szedőedénybe jutó anyagok sebességnek meghatározása b-re vonatkoztatva / V' / kiszámítása/.	40
b./ Az adszorbeált anyag mennyiségének meghatározása.	42
c./ Az adszorpció számításánál kapott eredmények értékelése.	43
III. A polimerizáció.	46
1./ A kiindulási gázkeverék és a polimerizációkor keletkezett termék.	46
2./ A polimerizáció reakció sémája.	49
3./ Termodinamikai számítások.	55
4./ Reakciókinetikai vizsgálatok.	57
a./ A stationárius állapot kialakulása, jellemzése és értelmezése.	59

b./ A butén adszorpció.	62
c./ A felületi reakció.	65
d./ A polimer termék deszorpciója.	71
IV. A polimerizációval egyidejűen lejátszó C ₄ -reakciók tanulmányozása.	74
1./ A polimerizáció korrekcióba vétele a telítési idő kezdetén, $t = 0$ -ban.	76
2./ A polimerizáció korrekcióba vétele a telítési idő befejeztével, stacionárius állapotban.	79
V. A n-butén átizomerizálódása.	83
1./ A termodinamikai egyensúlyok meghatározása.	84
a./ Az egyensúlyi állandó meghatározása és a nyomásintervallum rögzítése.	85
b./ A $\Delta G = f/T$ meghatározása és a hőmérsék- let intervallum rögzítése.	86
c./ Az eredmények értékelése.	87
2./ Az izomerizációs kísérletek eredményei.	88
3./ A telítési idő kezdetén kapott kísérleti eredmények értékelése.	92
a./ Az izomerizáció kinetikája.	93
b./ A pórusdiffúzió szerepe az izomerizáció kinetikájában.	105
c./ A hőmérséklet hatása az izomerizációs reakciókra.	111
4./ A telítés befejezése után kapott kísérleti eredmények értékelése.	112
a./ Az izomerizáció lefutásának torzulása.	113
b./ A pórusdiffúzió stacionárius állapotú polimerizáció esetén.	116
VI. Mellékreakciók.	121
1./ Transziens mellékreakció: a katalizátor deaktiválódása.	122
a./ Szénlerakódások képződése.	122
b./ A nedvesség hatása.	126

Bevvezetés.

A szénhidrogének katalitikus átalakítása mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból igen nagy érdeklődésre tart számot. Érthető ez, hiszen egész sor új eljárást dolgoztak ki, hogy ásványolaj alapon a megnövekedett igényeknek megfelelően állítsák elő a legkülönbözőbb termékeket. Jól ismertek ezek a nagyjelentőségű, alapvető technológiai folyamatok mint az izomerizálás, alkilálás, polimerizálás és krakkolás, melyeket terjedelmes monográfiák is részletesen ismertetnek^{/1-9/}. Közülük mindegyikben rendszerint valamilyen savas katalizátort alkalmaznak. Savas katalizátorokon a szénhidrogének reakcióit ma már egységes elmélet alapján értelmezik^{/3, 10, 11/}. Röviden összefoglaljuk azokat a fontosabb elvi megállapításokat, melyek a dolgozatban tárgyalt butén-reakciók kinetikájához is szükségesek, hiszen a mikromechanizmus alapján szolgálnak.

Hatalmas kísérleti anyag birtokában, a szertedgazó tapasztalati tényekkel egyeztetve alakult ki a savas katalizátorokon lejátszódó szénhidrogén-reakciók karboniumion elmélete^{/12/}.

Az elmélet értelmében a szénhidrogén átalakulásának bevezető lépéseként a kérdőes molekula proton felvételével karboniumionná alakul a katalizátorral történő kölcsönhatásban, mely elsősortan olefinnel játszódik le^{/13/}:



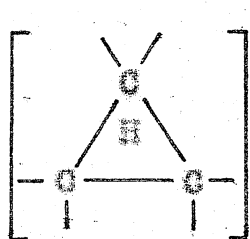
A képződött ionból keletkezik a végtermék: belső átrendeződéssel az isomerizáció/14,15/, a töltést viselő szénatomhoz képest β helyzetű C-C kötés felalakulásával a krakolós vagy végos/16/, amelyek szénhidrogénnel reagálva dimer/17/, vagy alkilat a termék/18/. A reakció befejező lépése az ion visszainakulása, ami kétféleképpen lehetséges: egyrészt a katalizátor-anionnal



másrészt valamely másik szénhidrogén molekulával reagálva/14,15;19/

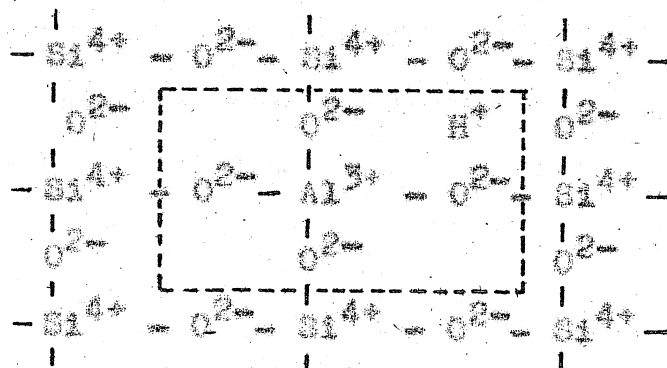


Mint látható, ezekben a reakciókban karboniumion a közti termék, melynek szerkezetét azonban egyelőre nem ismerjük részletesebben. Ezek annyi kétségtelen, hogy a katalizátor-szénhidrogén komplexumban a szénhidrogén pozitívan polarizált/20/, bizonyos esetekben úgy tűnik, hogy a polarizáció a szénhidrogénen belül lokalizálva van/20,21/. Feltételezik, hogy szerkezet az ún. σ -komplex, CH_3-C^+ helyett helyesebben ún. π -komplexxel, $\left[\text{C}=\text{C} \right]^+$ adható meg/22/. Szén-váz átrendeződés után keletkezett termékek megoszlásából pedig arra következtettek, hogy olefin isomerizálásához átmenetileg egy ciklopropán gyűrűnek kell képződnie/23/, mely ellen a vonatkozásban olyan π -komplexnek felel meg, ahol az addicionált proton nem a kettős kötést, hanem a ciklopropán három egyes kötését deformálja egyenlő mértékben. A kialakult szerkezetet formálisan a következő szimbólummal jelöljük/24/:

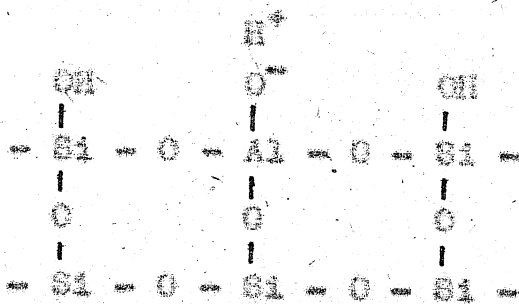


A katalizátor ezekben a reakciókban, mint mondtuk, valamilyen sav, mely lehet komplex-halogeno-sav / $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$, $\text{AlBr}_3 + \text{HBr}$, $\text{BF}_3 + \text{HF}$ s.i.t./, hidrogénsav / H_2SO_4 /, olyan szilárd kontakt, melynek felületi savassága van /rendszerint Al_2O_3 -t, SiO_2 -t, MgO -t, FeO -t tartalmaz/.

Vizsgálatainkhoz Al_2O_3 - SiO_2 katalizátort használtunk. Külön-külön mindkét oxid lényegében hatástalan^{/25/}, bár a tiszta Al_2O_3 -nak van bizonyos aktivitása^{/26,79,81/}. Elegyük viszont jó katalizátor, savas jellegét kristályoszerkezeti okokra vezetik vissza^{/27,28/}. A SiO_2 tetraéder hálójába beépülő Al_2O_3 is felveszi ezt a szerkezetet, és így előálló negatív vegyérték-többletet vagy közvetlenül a komplexhez csatlakozó H^+ kompenzálja^{/29/}:



vagy felületi AlO_4^{4-} tetraédereknél a szabad oxigénhez proton kapcsolódik a egy erősen polarizált -OH csoport jön létre^{/30, 31,32/},



A felületi savasságot különböző módon meg is lehet határozni: lugos titrálással vizes közegben, vagy nitrogén-bázisokkal /pl. butilaminnal/ szerves oldószerben /29,33,34/. Így határozzák meg az ún. sztitchiometriaí savasságot /29,33,34/. Megának a savnak erősségét adszorpciós indikátorokkal /34,35,36/, vagy a szerves bázissal képezett felületi komplexus termikus bomlásának mértékével lehet jelölni /37/. Mindezek a tulajdonságok összefüggésben vannak az alumínosilikátok ioncserélő természetével.

A katalizátor felületén levő protonok száma jóval kisebbnek adódik, ha azt valamilyen nitrogén-bázis /piridin, kinolin/ gőzfázisú kemisorpciójával határozzák meg /38/.

A katalitikus aktivitás a sztitchiometriaí savassággal arányos /29,38/ és a kemisorbeált nitrogén-bázisok mennyiségével egyértelműen befolyásolható /38,39/.

A katalizátor felületén adszorbeált kismolekulásulú szénhidrogén mennyisége csökken a hőmérséklet emelésével, és 100-150^o-nál magasabb hőmérsékleten elér egy állandó értéket, mely 200-300 m²/g fajlagos felületű katalizátornál paraffinok esetében 760 torr nyomáson 0,005 mmol/g körül van /40/, 10 torr-on pedig 0,00015 mmol/g /40,41/. Ha ekvimoláris kölcsönhatást tételeznénk fel a paraffin szénhidrogén és a proton között /42/:



egy a 0,005 mmol/g a sztitchiometriaí savasságnál 2 /33/, a kinolin kemisorpciójától számítottal 1 nagyságrenddel kisebb mennyiségnek felel meg /38,40/.

A paraffin molekula kötéseire jellemző sávok spektroszkópiai vizsgálatai szerint kemisorbódott állapotban eltolódnak, míg olefinoknál új sávok jelennek meg, aminek okát még nem elemezték részletesen^{/43/}. És a megfigyelés mindenesetre amellett szól, hogy alumínoszilikát esetében /1./ reakcióban más komplex képződik mint /4./-ben.

Mind ezekből látszik, hogy a karboniumionokon keresztül történő szénhidrogén átalakulás a heterogén sav-bázis katalízis tipikus esete. Kiindulási szempontból éppen ezért érdekes. Ahhoz, hogy az általános alapelvek szem előtt tartásával további ismeretekre tegyünk azért, olyan újabb vizsgálatokra van szükség, melyek a kinetikai ismereteken keresztül, ill. azok elszélyítésével válnak lehetővé.

Tanulmányainkat usual a céllal kezdtük el, hogy egyes, az alumínoszilikát-szénhidrogén rendszerben végbemenő katalitikus folyamatok kinetikáját vizsgáljuk.

Legelőször a krakkolással kívántunk foglalkozni, mégpedig egyszerűbb kinetikai viszonyok kialakítása érdekében egyszerű szubsztrátumot, a butánt választottuk. Kiindulásként szolgálhat az irodalomban található, főleg empirikus jellegű eredmények, melyek egyedi szénhidrogének krakkolására vonatkoztak^{/44-48/}. Csakhamar megállapítottuk, hogy a krakk folyamat még ebben a legegyszerűbbnek ígérkező esetben is rendkívül összetett, számos mellékreakció kíséri: izomerizáció, polimerizáció, alkilálás, szénlerakódások képződése, hidrogén-átadás. Alacsonyabb hőmérsékleteken, mintegy 250-300°C-on

ugyancsak krakkolás és isomerizálás játszódik le, de ezeket egymástól már nem lehet elkülöníteni, ami pedig lényeges lenne a kinetikai tanulmányozás szempontjából. A kétféle bután aktivitása ugyanis eltérő^{/49/} és csak nyomjelzős technikával tudtuk volna esetleg az egyedi reakciók lefutását végig kísérni. A butánok csekély reakcióképessége is megnehezíti a vizsgálatokat.

A n- és i-bután sokkal könnyebben aktiválható^{/5,50/} úgy, hogy már 100° körüli hőmérsékleten jól tanulmányozhatjuk reakcióikat, ahol krakkolás még nem következik be.

Választásunk a mérsékeltabb aktivitásu szubsztátumra, a n-butánra esett, melynek átalakulását jobban tudtuk nyomon követni, mint az igen gyors polimerizációra hajlamos i-buténét^{/51/}.

A n-butén mellett szólt még az is, hogy a viszonylag alacsony hőmérsékleten végződő reakcióinak, azaz polimerizációjának és isomerizációjának kinetikáját alumínossilikát katalizátoron még nem vizsgálták, mindössze empirikus megállapításokat tettek az egyes reakciókra vonatkozóan^{/52/}.

Olyan részletes közlemények hiányoznak, melyek a témához közvetlenül kapcsolódnának, melyek annak közvetlen előzményét jelentenék.

Bár gyakorlatilag közvetlenül nem használhatóak azok az eredmények, melyeket munkánk során elértünk, de egy sor elvi kérdést sikerült tisztázni.

Köviden felvázoljuk a n-butén átalakulások kinetikájának néhány sajátosságát és összefoglaljuk azokat a főbb megállá-

pitásokat, melyeket a kinetika ismeretében az egyes reakciókkal kapcsolatban tehettünk.

A választott körülmények között, mint mondtunk, csupán az izomerizáció és a polimerizáció játszódik le jól mérhető sebességgel. Izomerizáción a háromféle *n*-butén egymásba történő átalakulását értjük, polimerizáción pedig csak a C_8 , C_{12} , C_{16} képződését.

Egy-egy kísérletünk folyamán mind a két reakcióra nézve csökkent az átalakulás sebessége. Ennek az az oka, hogy a katalizátor polimerrel történő adszorpció telítése mindinkább előrehalad és így a katalizátor aktivitása folyton csökken, ami egyrészt abban jut kifejezésre, hogy a *be*- és kilépő *n*-butén mennyiségének különbsége /ami a polimerizáció mértéke/ kisebb lesz, másrészt pedig azt eredményezi, hogy a kilépő *n*-butén koncentrációja növekszik a kilépő gázban, vagyis izomerizációja csökken. Igen hosszú idő elteltével viszont nem lesz zérus az aktivitás, hanem egy meghatározott változatlan szintet ér el, jelölül annak, hogy egy stationárius állapot alakult ki.

Anyagnérleg számítások alapján meghatároztuk az összes polimer adszorpciót, mely jóval nagyobbak adódott a kemisorbeálható mennyiségnél, ami nagymértékű fizikai adszorpcióra mutat.

A kísérlet kezdetekor a katalizátor felületén csak butén van adszorbedve, az izomerizáció ezért gyors, a polimerizáció során pedig az izomerizációénál kisebb sebességgel, még csak adszorbedt oktén képződik; az izomerizációnak a polimerrel

örvényszerű adsorpció telítés befejeztékor előtt leacsulódási
seghető csak a viszonylagos borítottságot a keziesorbeít
polimerre nézve, a porusdiffúzió által fokozódó felől pedig
a katalizátor porusainak lecsukulását kaptuk meg, amiből ki-
számítottuk a fizikailag adszorbeált polimer mennyiségét.
Az az utóbbi jó egyezésben volt ezzel, amit anyagterleg eszari-
tisokból határoztunk meg. Stacionárius állapotban a polimeri-
záció lassabb, mint kezdőben az adszorbeált okton képződése,
vagy a velük egyidejűen végződő isomerizáció.

Mind a polimerizáció, mind az isomerizáció kinetikájának
tanulmányozása tehát a telítési idő elején, azaz a kísérlet
kezdetekor, ill. a telítés befejezése utáni, az. ∞ időben
kialakult stacionárius állapotban érvényes adatok alapján
vált lehetővé.

Sikerült olyan feltételeket találni, melyek mellett a
polimerizációtól elkülönítve vizsgálhattuk az isomerizációt.
Ilyenkor viszonylag egyszerűen megkaptuk a helyes sebességi
egyenleteket, melyekkel bebizonyítottunk egy érdekes kineti-
kát, azt ti., hogy az 1-ntén isomerizációja a cisz- és
transz-2-buténre hidrogén-reakció.

A n-butén isomerizációs kinetikájának alapján megállapi-
tottuk, hogy az isomerizáció alumíniumoxid katalizátoron is
teljesen hasonló módon megy végbe.

Az említett isomerizáción és polimerizáción kívül nagy-
ság aránylag kisebb sebességgel bekövetkezik még a katalizátor
fokozatos elcsúszása, amit a képződött szénhidrogének

okoznak, továbbá az i-buténra történő átalakulás, valamint a n-butén és az i-butén hidrogéneződése a jelenlevő polimerből történő hidrogén átadás révén. Maga az i-butén a véggszában sohasem mutatható ki, mert polimerizációja gyorsabb mint képződése. Jelenlétére abból következtettünk, hogy a véggszában volt i-butén, ami az említett módon az i-butén hidrogénezésével keletkezett. Ennek alapján fennállhat annak lehetősége is, hogy a n-butén tulajdonképpen i-buténnal keresztül polimerizálódik.

Az irodalommal egyezésben^{52/} azt kaptuk, hogy a leggyorsabb a n-butének egymásba történő átalakulása, majd a n-butének polimerizációjának bruttó folyamata, végül leglassabb a hidrogén átadás.

A víz mint katalizátor méreg az aktív helyeket blokkolja, de buténnal részben kiszorítható.

Az értékesítésben lépcsőről-lépcsőre igyekeznünk kialakítani ezt a felvázolt kinetikus képet. Sajnos az áttekinthető tárgyalást nagymértékben megnehezíti az a körülmény, hogy a n-butén-alumínoszilikát rendszerben végbemenő egyes folyamatok meglehetősen kölcsönhatásban vannak egymással a így összefüggéseikre mindenütt tekintettel kell lenni.

A kísérleti kinetikai vizsgálataink adatai alapján igyekeztünk az egyes reakciókat külön-külön közelebbről megismerni. Természetesen még távolról sem sikerült a mechanizmus teljes felderítése, de némi előrehaladást tettünk ebben az irányban, miközben túlnyomórészt óvatosan elismertünk következtetésektől.

1. A kísérletek ismertetése.

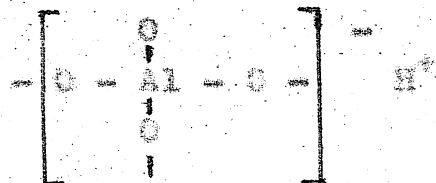
1./ Az alapanyagok és a kísérleti berendezés.

2./ Butének előállítása.

A megfelelő alkoholt aktív alumíniumoxiddal dehidratáltuk n -, illetve i -buténné. A butént 99,9 %-os tisztaságban állítottuk elő 0,1 %-os levegő szennyezéssel. Az eljárásról egy régebbi közleményünkben már beszámoltunk^{/53/}. Ezen a módon i -butanolból kiindulva mintegy 15 % 2 -butén is keletkezett az i -butén mellett. Azokban az izomerizációs kísérleteinkben, amelyekben az i -buténnak 2 -buténné történő kiindulási állapota törekedtünk, a sok 2 -butén szennyezése különösen zavart volna. Kiküszöbölésére két lehetőség volt: a 2 -butén eltávolítása, illetve képsődésének megakadályozása. Mivel a n -butének tulajdonságai között nincs nagy különbség, elválasztásuk igen nehézkes lett volna. A két 2 -butén képsődésének visszaszorítására lehetőséget adott az a felismerés, hogy csak másodlagos reakcióban keletkezhetnek, mert az i -butanol dehidratálása közvetlenül mindig i -butént eredményez. Az i -butén esetén az alumíniumoxiddal izomerizálódhatik 2 -buténné a következő megfontolás értelmében:

A tiszta alumíniumoxid csakély krekoló aktivitást mutat^{/79,81/}. A krekolás ilyenkor karboniumionokon keresztül játszódik le, melyek a katalizátor felületén nagyon kis számban jelenlevő protonok ^+H hatására képsődnek^{/26/}. Kettős-kötés-eltolódás már bekövetkezik gyengén savas katalizátoron is, ugyancsak karboniumionos mechanizmus által^{/54/}.

Az igen kis koncentrációban jelenlevő felületi



sikakulatók protonja hisztosítja azt a "savasságot", amely a kettőskötés eltolódásához vezet. A katalizátor felületi protonjainak közömbösítésével, vagyis kicserélésével, a karboniumion képződését és ezzel a másodlagos izomerizációt módunkban áll visszacsorítani. Legjobb eredményt kálilugos kezeléssel értünk el: a termékben mindössze kevesen 2 % 2-butén volt 98 % 1-butén mellett^{/55/}. Izomerizációs méréseinkhez majdnem mindig ilyen összetételű n-butént használtunk. Látható ez az izomerizációs kísérleteket tartalmazó IV/a-e táblázatok "alapgáz" sorában, ahol a legkisebb kontakt időhöz tartozó mérések kiindulási gázösszetételeit tüntettük fel.

Erre a másodlagos izomerizációra még visszatérünk az 1-butén $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -on történő izomerizációjának kinetikájával kapcsolatban, amely természetesen ugyancsak karboniumionos mechanizmussal megy végbe.

Moha az elvárgás szelektív volt, a dehidratáló aktivitás is csökkent bizonyos fokig, amit a felületi $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Al} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Al} \end{array}$ átalakulásnak tulajdonítanak^{/56/}.

Minden új tétel dehidratálása előtt az alkoholt, majd a belőle nyert olefint, és az olefin hidrogénezése után kapott paraffint is kromatográfián elemeztük. Utóbbira azért volt szükség, hogy az esetleg jelenlevő 1-butént is kimutathassuk: az ugyanis a transz-2-buténtől a kromatográfia alapján nem válik el.

2./ A katalizátor.

Az alumíniumszilikát katalizátort nehéz reprodukálhatóan előállítani ^{3.49/}, ezért kinetikai méréseinket mind azonos feltételből vett katalizátoron végeztük. Kontaktunk szovjet eredetű kereskedelmi krakk katalizátor volt. Kienit az adatfelvételt az 1. táblázatban tüntettük fel, nitrogén adszorpcióra isotermtíja alapján meghatározott fajlagos felülete $357 \text{ m}^2/\text{g}$, valódi sűrűsége $2,324 \text{ g/cm}^3$, poroseloszlása pedig az 1. ábrán látható. Az eredeti gömbölyű katalizátor szemcsékátszáma 3-5 mm, színe enyhén sárgás.

3./ A kísérleti berendezés.

A 2. ábra mutatja a kísérleti felépítést. A berendezés működése a következő:

A gázt az A Deville palackból a I csaprazón keresztül, a B acélpalackból pedig közvetlenül vezetjük a D differenciál manométerbe. A bevezetett gáz áramlási sebességét állandóan a kívántnál valamivel nagyobbra állítjuk. Ezt a sebességet közel állandó szinten kell tartanunk, mert különben a B vagy I sebesség-értékkel nem tudunk időben egyenletes mérőplánci sebességet biztosítani. Az I pontban kívánt nyomáson nagyjából egyenletes sebességű gázt acél palackból a J tároló állításával, Deville palackból az A csap állításával vezetjük a rendszerbe. Az acélpalackban a nyomás állandó, mert a csapfolyós után gáztömege változatlan: a Deville palackban a gáztömeg pedig a 2. ábrán látható elrendezés miatt nem változik az ártás folyamán.

A H, J, K, L és M elemekből álló rendszerben az áramlási sebességet a D differenciál manostáttal illetve a P nyomásmérő manostáttal szabályozhatjuk.

A differenciál manostátt az E kapillárisok közül a mindenkor beiktatott átlátszó gáz nyomáscsökkenését $/h-t/$ tartja állandó értéken és így szabályozza az áramlás sebességét. A betáplált gázelelesleg a p pipacső végén kibuborékol; a gázelelesleg változásával a pipacső végén kialakuló nyomás változik meg a 2. ábrán látható módon 1 és 2 között a nyomáskülönbség, tehát az áramlási sebesség változását eredményezné. Bár a gázban fellépő buborék lökések kiküszöbölésére a pipacső elé f fojtókapillárissal láttunk be, még egy további g fojtásra is szükség volt. Mindezek ellenére a H és M mérőben erős lökéseket észleltünk, ha a belépő gáz túlnyomása $/p/$ 10 cm v.o.-nál nagyobb volt. Az E kapillárisokat úgy választottuk meg, hogy 5-150 ml/perc közben a belépő gáz túlnyomása $/p/$ 0,5-10 cm v.o. közé essen $/l.$ a 3. ábrán/. A 4. ábrán látható a szabályozás átlagos szálalékos ingadozása a gázsebesség függvényében. Differenciál manostáttal a szabályozás 20-50 n ml/perc áramlási sebesség mellett a legpontosabb és ilyenkor az átlagos relatív hiba $\pm 1 \%$.

A szabályozás elvben teljesen hasonló a P nyomásmérő manostátt segítségével is, ugyanis ekkor 1 és 7 között lesz a nyomáskülönbség, tehát az áramlási sebesség is állandó, mert az áramlási ellenállás nem változik és a 7-ben levő nyomás mindig csak egy meghatározott szintet érhet el; az átlátszó miatt előállt tübbet a manostátt folytonosan lassítja.

ilyenkor a differenciál manometert a B csappal rövidre zárjuk és egyszerű manomettként működtetjük, így biztosítjuk, hogy a nyomás 1-ben se változzék. A beáramló gázelemezlemezrel is, úgy mint előbb, kibuborékol. Üzemi üzemi manomettként a jól ismert fritt záras manometrt /57/ módosított kivitelű, amellyel 20-700 torr nyomáskülönbséget tudunk $\pm 0,5$ torr pontossággal tartani. Igen egyszerűen működött, a készülék üzemeltetésekor beépített Q előtét-puffer szükségtelemnek bizonyult.

Általában a differenciál manometert használjuk, mert kezelése egyszerűbb, csupán 10 cm v.o.-nál nagyobb rendszerellenállás esetén szabályoztuk a üzemi üzemi manometttel.

A K fojtást a 2. ábrán látható módon a sebesség ellenőrzésére szolgáló differenciál manometterrel köttük egybe. F negyedköríves mutatószárnak előnye, hogy a legkisebb helyigény mellett kis és nagy áramlási sebességeknél egyaránt pontos a leolvasások relatív hibája.

A J exilárd katalógos szűrő előtt és a K reaktor után elhelyezett szappanhártyás térfogatvesztés-mérőket kalibráltuk, köpenyhőmérőket állandó szinten tartottuk, a gázyomást a D és E manometterrel mértük, ellenőrzve azáltal a rendszer esetleges fojtását, amely esetben haladta meg a 15 torr-t /0,9 g 0,1-0,3 mm-es katalinátor töltettel szemben/.

A gázt a J katalógos szűrőből vezetjük a K reaktorba.

A készüléket még egy egyszerű vákuumbelégző rendszerrel egészítjük ki, amely egy olajretortás szivattyúból és a csappafolyó leve-

gővel hűtött a csapátsból áll. Ez a berendezés a rendszer egészének, vagy egyes részeinek lesszivatására szolgál.

A készülék egyes elemeit üvegszövekkel kötöttük össze, helyesinen forrasztott kivitelben. Ahol hajlékony csatlakozásra volt szükség, ott polietilén csöveket használtunk. Ezáltal elkerültük a bután oldódását, ami gumiban igen jelentékeny. Hasonló okokból a csapok kenésére mannitos glicerines zsírt használtunk.

a./ A reaktor.

A katalizátor töltet helyes méreteit a kísérleti adatokból tájékoztató számítások alapján kaptuk meg. Először meghatároztuk, hogy a katalizátor mennyisége nagyjából milyen határok között változhat; majd kiszámítottuk, hogy a minimálisnak adódó katalizátor mennyiséget kb. milyen hosszúságban lehet elhelyezni úgy, hogy hosszirányú diffúziós keveredés még ne jelentkezne számottevően.

1. A rendelt katalizátor minimális mennyiségét a következőképpen kapjuk meg:

Kikötjük, hogy a leggyorsabb reakcióra, az izomerizációra nézve /1. V. 3./ fejezetben/ magasabb hőmérsékleten a legkisebb átalakulás, amit el akarunk érni, 60 % legyen. A betáplálás sebessége 3-5 mm esecsze 1 katalizátoron 140 ml/perc-nél, 0,1-0,3 mm-es katalizátoron pedig 35 ml/perc-nél nagyobb ne legyen, mert különben a 2.-ben számított oszlophosszak esetén a rendszer ellenállása egyik esetben 10 cm v.o.-nál,

a mikorban 15 torr-nál nagyobb lenne. 150°-on már annyira gyors az izomerizáció, hogy a 60 %-os átalakuláshoz a fenti betáplálási sebességek esetében olyan kis katalizátor mennyiségekre volna csak szükség, amelyek a 2.-ben számított oszlophosszak mellett már gyakorlatilag meg nem valósítható kis keresztmetszetekre vezetnének.

Ezért a 130°-os izomerizációs kísérletek eredményei alapján végezzük el tájékoztató számításainkat. Így a 32., 33. ábra adatait vesszük alapul, melyekből látható, hogy

3-5 mm Ø-ű katalizátoron 60 %-os izomerizációnál

$$\frac{K}{B'} = 0,5 \cdot 10^3,$$

0,1-0,3 mm-es katalizátoron 60 %-os izomerizációnál

$$\frac{K}{B'} = 0,2 \cdot 10^3$$

ahol K = a katalizátor mennyisége, g

B' = B = betáplálási sebesség, $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$,

ami 140 ml/perc- / ~120 n ml/perc/-nél $5 \cdot 10^{-3}$ g/s

és 35 " / ~30 " / " $1,25 \cdot 10^{-3}$ g/s

A minimális mennyiség tehát

$$3-5 \text{ mm } \varnothing\text{-ű katalizátorból } 0,5 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \text{ g}$$

$$0,1-0,3 \text{ mm-es " } 0,2 \cdot 10^3 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} = 0,25 \text{ g}$$

A maximális katalizátor mennyiséget a lassú polimerizáció alapján számítjuk, ha a minimális áramlási sebesség 5 n ml/perc:

a 21. ábrából 3-5. ill. 0,1-0,3 mm-es katalizátoron

$$100^\circ\text{-on 10 \% -os polimerizációnál } \frac{K}{B} = 45 \cdot 10^3; K_{\text{max}} = 0,5 \text{ g.}$$

A fenti tájékoztató számítások alapján kapott adatok a kísérletek során bemért katalizátor mennyiségek érték-közé

caupán közelítően határozzák meg, annak figyelembevételével, hogy a betáplálás sebességét csak bizonyos határok között áll módunkban változtatni, a reakció sebességek pedig adottak.

2. A reaktorban a katalizátor töltet csapóhosszát a következőképpen számítottuk ki a

$$-\frac{B}{s} \frac{dn_A}{ds} = r_A \vartheta_{kat} \quad ds = - \frac{D_{eff} P^2}{R T (P + p_A \delta_A) n_0} \frac{dn_A}{ds} \quad \dots / 5. /$$

- (ahol B = tömegsebesség, g/s
 s = keresztmetszet, cm²
 n_A = az A komponens mólmárm az áramló anyag tömegegységében, mol/g
 r_A = reakció sebesség $\frac{md_A}{S_{kat} \cdot s}$
 ϑ_{kat} = a katalizátor látszólagos sűrűsége, g_{kat}/cm³
 z = katalizátor csapóhossza, cm
 D_{eff} = az A komponens diffúziós állandója az adott rendszerben, cm²/s
 P = összes nyomás, atm
 R = gázállandó, $\frac{cm^3 \cdot atm}{mol \cdot ^\circ}$
 T = hőmérséklet, K^o
 p_A = az A komponens parciális nyomása az adott helyen, atm
 δ_A = az A átalakulásakor a mólmármváltozás, az A sztöchiometriai együtthatójára vonatkoztatva
 n_0 = adott helyen az összes mólmárm az áramló anyag tömegegységében, mol/g)

differentiál egyenlet /58/ felhasználásával:

Kísérleteink alapján tudjuk, hogy az izomerizáció gyors folyamat, ennek következtében itt lép fel a legnagyobb koncentráció gradiens; megfontolásainkat ezért az izomerizációra korlátozzuk. Mivel az izomerizáció során nincs moláris változás

$$\delta_A = 0, \text{ továbbá}$$

$$n_g = 0,0178 \text{ mol/g}_{\text{kat}} \text{ / mely mináig állandó a reaktor hosszában/}$$

Az /5./ differenciál egyenletet közelítő számításainkban differencia egyenletnek tekintettük,

$$\Delta n_A = \text{az } A \text{ komponens molárjának változása a katalizátor egy teljes hosszában az áramló anyag tömegsűrűségére vonatkoztatva, mol/g}$$

$$\Delta z = \text{a katalizátor egy oszlop hossza, cm.}$$

Ennek megfelelően a reakció sebességének, r_A -nak átlagértékét $(\bar{r}_A - t)$ vettük, amelyet az 1.-ben mondottak értelmében ugyancsak a 130°-os izomerizációs izotermából

/32., 33. ábra/ határoztunk meg úgy, hogy 60 %-os 1-ből 10% átalakulásig kiegészítettük a megfelelő izotermáknak irányítátságait. Így 3-5 mm %-os katalizátoron

$$\bar{r}_A = 0,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{kat}} \cdot \text{s. ill. } 0,1-0,3 \text{ mm-es katalizátoron}$$

$$\bar{r}_A = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{kat}} \cdot \text{s.}$$

Az /5./-ben szereplő további értékek

$$\rho_{\text{kat}} = 0,70 \text{ g}_{\text{kat}}/\text{cm}^3$$

$$D_{\text{kat}} = 0,42 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (/59/ alapján számított érték)}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$n = 82,05 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{C}^\circ}$$

$$T = 403 \text{ K}^\circ$$

60 %-os átalakulás mellett

$$\Delta n_A = 0,0071 \text{ mol/g}_{\text{bet}}$$

Mivel nagyobb a katalizátor oszlophossza Δz /, annál kisebb lesz a hosszirányú diffúzió /második tag /5./ jobboldalán/ részesedése az összes hosszirányú anyagtranszportban /baloldali tag/, amit a fenti adatok alapján a következő összehállítás is mutat:

Δz , cm	1	5	10	20
diffúzióból származó hányad				
3-5 mm \varnothing -ú katalizátornál	0,27	0,014	0,0035	0,00093
0,1-0,3 mm-es katalizátornál	0,12	0,0055	0,0014	0,00035

A hosszt viszont nem növelhetjük tetszőlegesen, mert egyrészt megnő a fojtás, másrészt mivel a minimális katalizátor mennyiség és így a térfogat is adva van /1.-ben elvégzett számítások szerint ennél a 60 %-os átalakulásonál 3-5 mm \varnothing -ú katalizátorból minimálisan 2,5 g, 0,1-0,3 mm-esből pedig 0,25 g szükséges/, az oszlop átmérője rendre kisebb lenne, aminek pedig határt szab a katalizátor szemcsenőrete. Ha a 3-5 mm-es katalizátor töltet hosszát 5, a 0,1-0,3 mm-esét 10 cm-nek vesszük, a diffúziós anyagtranszport már jelentéktelen, az éles reakció frontok elmosódásával semmiképpen sem kell számolnunk és a szobanforgó áramlási sebességeknél a fojtás sem lépi túl a megengedett határt; ilyen alapon a hengeralaku katalizátor töltet átmérője 7, ill. 1,5 mm-nek adódik, ami a kérdéses szemcsenőretű katalizátor elhelyezését még lehetővé teszi.

Ekkorának választottuk a kísérleteinkhez alkalmazott reaktorok belső átmérőjét is.

Amennyiben $\frac{K}{P}$ értékét 3-5 mm α -A katalizátornál $0,5 \cdot 10^3$, illetve 0,1-0,3 mm szecsenméretűnél $0,2 \cdot 10^3$ -nál kisebbre kívánnánk venni, vagy a befáplálás sebességét kellene növelni vagy a katalizátor tömegét csökkenteni. Amint láttuk, az előbbi a megnövekedett ellenállás miatt nehézségekbe ütköznék. Ha viszont megengedjük, hogy a hosszirányú diffúzió elkenje a reaktorban az éles reakciófrontot, azaz közel homogén koncentráció alakuljon ki, rövid katalizátor réteggel is dolgozhatunk. Vizsgáljuk meg, hogy ilyenkor a kapott konverzió értékeknek milyen eltéréssel számolhatunk.

Mivel ez a kérdés csak nagysebességi reakcióknál merül fel, megfontolásainknak az isomerizációnál van jelentőségük. Tudjuk, hogy ezt móluszám-változás nélkül lefolytató elsőrendű reakciónak tekinthetjük /1. V.3./ a./-pontban/, jogosult tehát, hogyha az egyszerűség kedvéért csak egy $A \rightarrow B$ reakció lefutását hasonlítjuk össze tökéletes áramoltatásos /a/ és tökéletes keveredési /b/ reaktorban.

A viszonyokat

$$\text{/a/ esetben } \frac{K}{P} = \int_0^{n_B} \frac{dn_B}{r_A}, \quad r_A = k(1-C) \quad \text{és} \quad 0 = \frac{n_B}{n_{A0}}$$

(ahol k = sebességi állandó, $\frac{n_B}{n_{A0}}$ = $\frac{C_0}{C_{kat}}$ s.étm)

C = átalakulás

n_B = a B komponens mólusmáa az anyagáram tömegegységében

n_{A0} = az A komponens móluszáma a betáplálás tömegegységében)

illetve, minthogy $C = 0$, ha $\frac{K}{B} = 0$, integrált alakban

$$\frac{K}{B} = \frac{n_{A0}}{K} \ln \frac{1}{1-C} \quad \dots/6./$$

egyenlettel,

/b/ esetben $K \cdot r_A = B \cdot n_B$, illetve r_A fenti értékének helyettesítésével

$$\frac{K}{B} = \frac{n_{A0}}{K} \frac{C}{1-C} \quad \dots/7./$$

egyenlettel írhatjuk le, ha az összes nyersanyag 1 ste.

Hogy közepes konverziók tartományában kapjunk értékeket,

$\frac{K}{B} = \frac{K}{n_{A0}}$ -t /6./-ban is, /7./-ben is 1-5-ig változtattuk.

Láthatjuk az 5. ábrán, hogy a számított konverziós görbék lefutása eltérő: /a/ esetben a + -tel, /b/ esetben a -rel jelölt adatokat kaptuk.

A számított pontokból látszik, hogy 20%-nál kisebb átalakulások esetén az azonos abszolút értékekhez tartozó konverziók között legfeljebb ± 2 absz.% lehet az eltérés. A modellszámítás a konkrét reakcióra nézve is helyesen tükrözi az arányokat. Kis konverzió esetén tehát dolgozhatunk rövid katalizátor oszloppal, az elkövetett hiba kisebb azoknál a hibáknál, amelyek a mérés folyamán más forrásból származnak.

3. A reaktort egy temperált fűtővíz közepű füratába helyeztük. A hőmérséklet mérésére szolgáló termoelement szorosan a reaktor mellé illesztettük, miután közvetlen mérésekkel meggyőződünk arról, hogy a lejátszódó folya-

matok a katalizátor egy hőmérsékletét csak néhány tízes fokkal változtatjuk meg. Magát a reaktor hőmérsékletét a reaktor termoelemének kalibrációs görbéjéből kaptuk meg. Természetesen a termoelemet a leolvadó műszerrel együtt hitelesítettük.

A betáplált gázt a reaktorcső mintegy 50 cm hosszan üres részben előmelegítettük. A fűtőbű végénél jelentkező hűlés miatt a katalizátor cső végén a meleg tér széle-
től 10 cm-re volt. Így kerültük el, hogy a katalizátor térben hőmérséklet gradiens jelentkezzék. A kémény-hatás kiküszöbölésére a függőleges furat és a reaktor cső kö-
zét szorosan lezárítottuk.

A reaktor aljához a polimer termék elválasztására cső-
szellettel illesztettük az 1. szedő edényt, melyet folyó
csapvízzel $0,5^{\circ}$ -on belül temperáltunk.

A 70 cm hosszú fűtőbűt csillámmal szigeteltük és így
törékcseltük fel a fűtő bűntől kivezet, melyet külső
alumínium köpenyben levő szorosan lezárított szigeteltünk.

A fűtőbű ellenállása 30Ω volt. Bűtöngyeles hőfok-
szabályozó kapcsolta, ezt pedig a tömbben, a fűtőbű
közvetlen közelében elhelyezett termoelem vezérelte.

A fűtőbűen a hőmérsékletet esetenként úgy változtattuk meg,
hogy a kívánt hőmérsékleten a műszer minden egyes működési
ciklusában egyszer be-, illetve egyszer kikapcsoljon.

Ilyen módon értük el az adott beállítással a legnagyobb
szabályozási pontosságot, átlagosan $\pm 0,5^{\circ}$ állandóságot
tartunk ezáltal biztosítani a reaktorban.

2./ A kísérletek leírása, a kísérleti adatok meghatározása.

Minden egyes kísérlethez friss katalizátort használtunk, melyet légszáraz állapotban súlyra mértünk be, majd a reaktorban 150° -on két órán át szivattuk. Mielőtt az evakuált rendszerbe butánt engedtünk volna, a kiszolgáló készülékeket /2. ábrán D, E, F, G, H, J/ is 10 percig szivattuk. A kísérlet kezdetének azt az időpontot tekintettük, amikor az a csapot /2. ábra/ kinyitottuk, hogy a rendszer D-L részeit butánnal feltöltsük. Kb. 1 perc elteltével elértünk 5-10 torr túlnyomást. Ekkor az L szedőedény és az M manométer között lévő csapot kinyitottuk és a D differenciál manométert, illetve a F vezérszelepes manométerrel az Q pufferedény nyomását a kívánt áramlási sebességnek megfelelően állítottuk be. Az a csap nyitásától a betáplálás állandósulásáig kb. 3 perc telt el.

Tekintettel arra, hogy az egyes kísérletek folyamán az aktivitás fokozatosan csökkent /azt a továbbiakban még részletesen elemezzük/, egy-egy kísérlet a feltöltéstől kezdődően általában 4 órán át tartott. Közben a reaktor hőmérsékletét és a betáplálás sebességét állandó értéken tartottuk.

A reaktor hőmérsékletét kb. negyedórás időközökben jeleztük fel és ezeket az értékeket átlagoltuk. A III.-IV. kísérleti adatátvitelhez "Hőmérséklet" oszlopában ezen az átlag-értéken kívül mindig feltüntetettük az ettől mutatható legnagyobb eltérést is.

A betáplálás sebességét és a kilépő gáz sebességét H-ban illetve A-ban párhuzamosan mértük, hogy a polimerizáció sebessi-

tárhánál /1. 3./s./ pontban/ a betáplálás ingadozásából származó hibákat kiküszöböljük. Kb. minden félóránban egyidejűleg 10-10 ilyen adatpárt olvastunk le.

Mivel a betáplálás sebességét a II szappanhártyás mérőben mértük, a betáplált gáz viaszszal telített, hőmérséklete meg-
egyezett a mérő közepenhőmérsékletével, nyomon pedig a lég-
köri nyomás és a rendszer ellenállásának üssége volt. Ezek
ismertetésén számítottuk át a betáplálást viaszos mentes álla-
potban normál körülményekre; a buténnek az a térfogat sebessé-
ge, amelyet így kaptunk, közvetlenül a tömegsebességgel ará-
nyos. A kapott értékeket a kísérlet egész időtartamára átlá-
goltuk, a ezeket, valamint a legnagyobb és legkisebb félórás
átlagértékeket tartalmazza a III. és IV. kísérleti adattáblá-
zat a 3. oszlopban.

A betáplálás sebességének egyenletességét a 2. ábrán
látható β differenciál manométerrel folyamatosan is ellenőriz-
tuk.

Mint említettük, kísérleteinket 3-5 mm β -1 és 0,1-0,3
mm-es katalizátorral végeztük. A nagyrendű katalizátor egy
fajtája nem volt endotermikus, az áramlás sebességét differen-
ciál manometrával szabályozhattuk. A kisebbrendű katalizátor
nagyobb ellenállása miatt /legfeljebb 15 torr/ differenciál
manometát helyett csak csőáramlási manometát lehetett al-
kalozni.

A kilépő gázból a 6 helyen kb. 30 procentként vettünk
mintát, melyet gázkromatográfiánál elemeztünk. Ugyancsak
kromatográfiánál határoztuk meg az I szakaszban a kísérlet

végén összegyűjtött polimer C_8 -frakciójának összetételét, továbbá dermedéspont csökkenés alapján meghatároztuk annak a polimernek átlagos molekulatömegét is; ez utóbbit természetesen csak akkor volt módunkban elvégezni, ha a polimer elegendő mennyiségben keletkezett.

A kísérletek nagyrésze egyaránt szolgáltatott adatokat a polimerizációra és az izomerizációra nézve. Az izomerizáció nagyobb sebessége folytán azonban olyan kis kontakt idővel is dolgoztunk, amelyeknél a polimerizáció mértékét már megbízhatóan nem kaphattuk meg; mérésről a polimerizáció vizsgálatahoz szükséges lassabb betáplálás esetén az egyes n-butén izomerek között már beállt a termodinamikai egyensúly.

Néhány kísérletet más módon végeztünk, ezt esetenként külön megemlítjük.

3./ A kísérletek értékelése.

A közvetlenül mért kísérleti adatokból a kinetikai összefüggésekhez szükséges értékeket a következőképpen számítottuk ki:

a./ A polimerizáció kiszámítása.

A \bar{M} és \bar{M}_n mérőben a be- és kilépő gázsebességet 10, vagy 20 ml áthaladáshoz szükséges idővel t_{Be} , t_{Kl} mértük. Az egyidejűen mért időkből kiszámíthatjuk a szükséges térfogatcsökkentést:

$$w = \frac{V_{Be} - V_{Kl}}{V_{Be}} \cdot 100 = \frac{t_{Kl} - t_{Be}}{t_{Kl}} \cdot 100 \quad \dots/\%$$

w = áramlási sebesség, ml/perc

t = átfutási idő, s/x ml

A kísérletek elején V gyorsan változott, a be- és kilépő gázsebességeket w_{be} -t, w_{ki} -t/ párhuzamosan és folyamatosan mérjük. Később az egyes mérőeszközök között már nagyobb különbségeket tartottunk, úgyhogy félóránként 10-10 mérés is elégszónak bizonyult. Az összehasonlító adatpároktól /0./ szerint számítottuk ki a százalékos térfogatosökkenést. Eleinte 3-4, később pedig 10-10 illúdióan számított V értéket átlagoltunk. Ugyancsak átlagoltuk a hőmérséklet tartozó időpontokat is. A kísérleti időt mindig attól az időponttól számítottuk, amikor a reaktort butánnal feltöltöttük /1. 2. fejezetben/. Az összehasonlító átlagértékeket tüntettük fel a III. kísérleti adattáblázatok "t", kísérleti idő és "V" térfogatosökkenés sorában.

Ha a kísérleti idő függvényében ábrázoljuk a százalékos térfogatosökkenést, az alulról konvex görbét ad (ezt mutatja egy kiragadott példára az 1. görbe a 6. ábrán, melyet a +-jel jelölt pontokon át fektettünk), mely véges ordináta értékről indul és az abszcisszával párhuzamos, nullától eltérő függvény-értékű aszimptotához tart.

Az aszimptotikus értéket, vagyis a térfogatosökkenést ∞ kísérleti időben úgy kaptuk meg, hogy V -t $\frac{1}{t}$ függvényében ábrázoltuk, ami tapasztalat szerint egyenes volt /6. ábrán a □-tel jelölt értékeken átmenő 2. egyenes/ és ennek az egyenesnek ordináta metszetét határoztuk meg, ez a keresett érték. A linearizálás későbbi időpontokban, általában 100 perc után kapott adatokra sikerült, jelezni annak, hogy a $V = w/t$ görbéknek lehetséges csúcsánál lehetett csak hiperbolával helyettesíteni.

A kísérleti idő kezdetén a W_0 értéket viszont úgy számítottuk, hogy a $W = W/t$ görbét közelítően a

$$W - W_\infty = (W_0 - W_\infty)e^{-\alpha t} \quad \dots/9./$$

exponenciális függvénnyel írtuk le

ahol W = %-os térfogatcsökkenés t időben

W_∞ = " " " " $t = \infty$ időben, melyet az előzők szerint határoztunk meg

W_0 = %-os térfogatcsökkenés $t = 0$ időben

α = tapasztalati állandó

s így a $\log (W - W_\infty)$ t -ben egyenest ad. Az egyenes tengely metszete $\log (W_0 - W_\infty)$, amiből W_0 -t kiszámíthatjuk /1. 6. ábra 0-rel jelölt pontjain áthúzott 3. egyenes/. /9./ függőség, bár nem volt mindig helyes, vagyis a $\log (W - W_\infty)$ t -ben nem volt mindig lineáris, de görbülete mindenesetre lényegesen kisebb volt, mint az eredeti $W = W/t$ függvényé, tehát a W_0 meghatározását általában lehetővé tette.

Minkét extrapolációt bizonyos hibával tudtuk csak elvégezni, mert a pontokon át különbözőképpen fektethettünk egyeneseket, esetleg görbéket. A végértékek megadásánál a kísérleti adattáblázatokban a legnagyobb és legkisebb lehetséges értékeket tüntettük fel.

Ha a \bar{M} és \bar{M} mérésen /2. ábra/ határozzuk meg a be- és kilépő után sebességét, a köztő ismeretében közvetlenül nem kaphatjuk meg a polimerizációt, mert a reaktor után az \bar{M} azedőben levdíesztott polimer jelentékeny mennyiségű tünt old és \bar{M} -ben námi polimert is mérünk. A kísérleti idő kezdete-
kor a azedőben még nincs polimer, a %-os térfogatcsökkenés

meggyezik magával a polimerizációval /1. III. Táblázat 6. oszlopában/:

$$W_0 = 100 \cdot P_0, \quad P \text{ a butén polimerre alakult hányada}$$

A butén mindig kitölti az I szedő gásterét és ezért parciális nyomása a légköri nyomással majdnem megegyezik /a csekély különbséget, 5-10 torr-t a polimer tenziója okozza/. Ezen a nyomáson a polimer buténnel állandóan telítve van, mert butén jelenlétében kondenzált.

Ilyen körülmények között állítjuk fel a következő anyagmérlegeket abból a célból, hogy W -ből P -t meghatározzuk /az egyes felső szám-indexek a 2. ábrán feltüntetett helyeket jelölik, b a buténre és p a polimerre vonatkozó érték/:

$$v_p^4 = \frac{1}{v} \left(v_b^3 - v_b^4 \right) \quad \dots/10./$$

(ahol $v = a \cdot \frac{v_{C_4H_8}}{v_{C_4H_6}} \longrightarrow \frac{1}{C_4H_6} \cdot v$ polimerizációs reakció
stöchiometria) szám

v = áramlási sebesség, mol/s)

Ezalatt az I mérőbe kerül

v_p^6 mol polimer.

Tehát az I szedőben időegységenként

$$\left[\frac{1}{v} \left(v_b^3 - v_b^4 \right) - v_p^6 \right] \text{ mol polimer gyűlik össze.}$$

A szedőben annyi butén marad, amennyi megegyezik a butén áramlási sebességének 4 és 6 helyen vett különbségével:

$$\left[\frac{1}{v} \left(v_b^3 - v_b^4 \right) - v_p^6 \right] \frac{n_b^3}{n_b^4} = v_b^4 - v_b^6 \quad \dots/11./$$

ha az I csapfolyós kondenzátumban a butén: polimer arány

$$\frac{n_p^5}{n_b^5}$$

Ezenkívül "per definitionem":

$$v_b^4 = v_b^3 (1 - P) \quad \text{és} \quad \dots/12./$$

$$v^6 = v_b^3 \left(1 - \frac{W}{100}\right) \quad \dots/13./$$

ahol $v^6 = v_b^6 + v_p^6 \quad \dots/14./$

a /11./, /12./, /13./, /14./ egyenletből rendezés és összevonás után a konstansok helyettesítésével kapjuk a

$$P = L \cdot W + M \quad \dots/15./$$

kifejezést, amelyben

$$L = \frac{1}{100} \cdot \frac{1 - \frac{v_p^6}{v_b^6} \frac{n_p^5}{n_b^5}}{\left(1 + \frac{v_p^6}{v_b^6}\right) \left(1 + \frac{1}{v} \frac{n_p^5}{n_b^5}\right)}$$

$$M = \frac{\frac{v_p^6}{v_b^6} \left(1 + \frac{n_p^5}{n_b^5}\right)}{\left(1 + \frac{v_p^6}{v_b^6}\right) \left(1 + \frac{1}{v} \frac{n_p^5}{n_b^5}\right)}$$

/15./-ből a polimerizációt (P) kiszámíthatjuk, ha L-t és M-et ismerjük. A bennük szereplő v_p^6/v_b^6 és n_p^5/n_b^5 arányt a tenziók értékeiből könnyen meghatározhatjuk, mert a DALTON és a RAOULT törvény szénhidrogén homológokra módosítás nélkül érvényes/60/. Ennek helyességéről kideríthetjük is meggyőződésünk butilén homológoknál.

1. és II meghatározására V-t a tapasztalat alapján 3-nak vettük /l. VI. Táblázat 12. oszlopban/; ezzel egyszerűen egy $\left[C_8H_{16} \right] : \left[C_{12}H_{24} \right] : \left[C_{16}H_{32} \right] = 1:1:1$ összetételű polimer elegy tenziójával számoltunk. A butén tenzióját akkorinak vettük, mint amekkorát a 100° -on termodinamikai egyensúlyban lévő n-buten izomer elegy összetételével kaptunk meg.

Ilyen módon számítottuk ki a 7. ábrán feltüntetett $P = f/W$ összefüggéseket, melyek 750 torr összes nyomás mellett érvényesek. A fenti egyszerűsítésekből származó hiba kisebb a kísérleti hibánál; a 7. ábra alapján a polimerizációt ∞ -ból kiinduló pontossággal meghatározhatjuk, ha polimer van jelen a szubsztanciában és a térfogatcsökkenést csak a polimerizáció okozza /és nem az adszorpció, mint a következő, II. rész. 2./ fejezetében látni fogjuk/.

A ∞ értéke lehet 0, azt negatív is, azellett, hogy polimerizáció valóban végbemegy. Kis átalakulásoknál ugyanis a kiinduló gáz az 1. szedő mérésnél a polimer kezdetpontja fölért van, a jelenlevő polimer a gázba párolog és növeli az ∞ -ben mért átalakulási sebességet. ∞ kísérleti időben kaptunk néha ilyen negatív ∞ értékeket /pl. III/b Táblázatban 100° -on a 20.53. Kísérletben/.

A ∞ kísérleti időre extrapolálással meghatározott térfogat csökkenésből a 7. ábra alapján kaptuk meg a polimerizációt ∞ időben, melyet az adat táblázatok " P_∞ "-rovatában tüntettünk fel /9. oszlop/. A következő, II. részben látni fogjuk, hogy P_∞ -ből mindig közvetlenül meghatározható a polimerizáció, ugyanis akkorra már az adszorpció befejeződött és csak a polimerizációtól származik a térfogat csökkenése.

b./ A gázösszetétel adatok értékelése.

A kísérlet időtartama alatt általában 30 percenként elemeztük a kilépő gázt. Az első mintát rendszerint akkor vettük, amikor a kilépő gáz a katalizátor utáni holtteret /2. ábrán 4 és 6 közötti 132 cm^3 -t/ átöblítette. A reaktor gyors feltöltését követően ugyanis a holttérben lényegében átalakulatlan gáz volt. Ha azt kívánjuk, hogy a 4-ben kilépő gáz összetételétől a 6-ban levő legfeljebb 0,5 atasz%-al különbözzék és feltételezzük, hogy a reaktorból a kísérlet folyamán kilépő gáz pillanatsszerűen összekeveredik a 130 cm^3 -es holttérben levő gázzal, megkapjuk annak az időnek felső határát, mely az adott kilépő gázsebesség mellett az átöblítéshez szükséges /8. ábra/. Ha ezalatt az idő alatt is vettünk mintákat, akkor azok összetétele jellegzetesen változott, amint ezt az 56. ábrán a C_4H_{10} elemzési adatai mutatják.

A gázkoncentráció értékeit az 1- és transz-2-buténre, $t = \infty$ időben, $\frac{1}{t}$ szerint extrapolálva kaptuk meg, úgy mint $\infty - t$.

Mint a Bevezetőben is már említettük, az izomerizáció mértéke a kísérletek folyamán csökkent, mert az értékeket $t = 0$ -ban friss katalizátoron, $t = \infty$ -ben pedig a végső stationárius állapotban kaptuk meg, miközben a katalizátor aktív felületének jelentékeny hányadát már polimer foglalta el. A kiindulási 1-butén koncentrációja ezért növekedett a kilépő gázban, görbéje tehát emelkedett és határértékét így közelítette meg; kezdeti értékét /9./ helyett

$$X_{A\infty} - X_A = (X_{A\infty} - X_{A.0}) e^{-\beta t} \quad \dots/16./$$

egyenlettel számítottuk ki,

ahol X_A , $X_{A.0}$, $X_{A\infty}$ = 1-Butén móltörtje t -időben, a kísérlet legelején, illetve ∞ időben

β = tapasztalati állandó

A transz-izomer kezdeti koncentrációját /9./ alapján számítottuk ki.

Az 1- és transz-2-butén koncentrációiból határoztuk meg különbségként a két szubsztancia állapotban a megfelelő cisz-2-butén koncentrációt. A cisz-isotermia alakulása a kísérleti időben ugyanis nem volt olyan egyértelmű, mint az 1-, vagy a transz-2-izomeré, ami kürti termék jellegéből következett /1. V.rész 3./fejezetének 8./ pontjában/.

Megjegyezzük azonban, hogy az izomerizációs görbéket nem tudtuk mindenkor a ∞ -időre extrapolálni, mint ahogy az $W = W/t$ -t, mert néha nem látszott, hogy határértékhez tartanak.

Kezdeti értékeiket ilyenkor közvetlenül határozhattuk meg aránylag elég biztonsággal /erre nézve a 9. ábrán mutatunk be néhány esetet/, noha mérési adataink alapján még semmit sem tudunk mondani arra nézve, hogy $t = \infty$ -ben mekkorák lehetnek; valószínű, hogy hosszabb kísérleti idő után már ez is lehetővé vált volna.

A IV/a.- IV/e. izomerizációs kísérleti adattáblázatok "t", kísérleti idő sorában a mintavétel időpontját tüntettük fel és velük egy oszlopban a gázminőség becsültét. A kezdeti

értéket mindig negadtuk, a ∞ -re extrapolált értéket pedig csak akkor, ha meg tudtuk határozni.

II. Adsorpciók jelenségei.

1./ A katalitikus aktivitás változása.

Mielőtt katalitikus reakciók kinetikájának tárgyalására rátérnénk, meg kell vizsgálnunk, hogy a katalizátor aktivitása változik-e, s ha igen, az egyes kísérleti adatokat a katalizátor milyen aktivitási állapotára lehet vonatkoztatni, az aktivitás észlelhető változásait milyen okokra vezethetjük vissza.

Ez a kérdéscsoport nem volna olyan lényegbevágóan fontos, ha arra a két reakcióra, amit előszörben vizsgáltunk, a n-butének polimerizációjára és izomerizációjára nézve az aktivitás változása elég lassú lenne ahhoz, hogy a konverzió értékek a kísérleti időtartam alatt állandóak maradjanak. Azonban, amint már a kísérleti részben is rámutattunk, ezek egy-egy kísérlet folyamán is mindvégig csökkentek. A jelenségek behatóbb elemzése előtt, hogy a feladatot jobban megvilágítsuk, erre vonatkozóan röviden ismertetjük néhány előkísérlet eredményét is.

Kísérleti módszerünk a következő volt:

Egy-egy konverziós inotermát egy-egy sorozatmérésben vettünk fel, még pedig úgy, hogy a friss katalizátort gondosan leszívattuk, majd beállítottuk a hőmérsékletet a kívánt értékre és rendre csökkenő, majd növekvő $\frac{K}{H}$ értékek mellett végeztünk egy-egy mérést úgy, hogy a betáplálás sebességét $1/2$ rendre növeltük, majd csökkentettük. Ebben bejáratáshoz

szükséges eredményeket tartottunk. Egy-egy kísérlet időtartamát a bejárás és a mérés együttes időtartama adta meg.

A 10. és 11. ábrán látható, hogy a polimerizációval arányos $\frac{K}{B}$ mellett más görbe szerint változik ezekben a kísérletekben, ha az izotermákat az említett módon határozzuk meg a feltüntetett nyílak értelmében.

A viszonyokat az izotermizációs görbék alakulása jobban tükrözi. A 12. és 13. ábrán látható két 60° -os méréssorozatot, melyek között mindegyre az volt a különbség, hogy miután a betáplálás sebességét megnöveltük, a 20.08.-20.13. mérésnél 30, a 20.14.-20.22. mérésnél 60 perc volt egy-egy mérés teljes időtartama. Tehát az ún. bejáratási idő és mérési idővel együtt a 12. ábrán kapott izotermáknál fele olyan hosszú volt, mint a 13. ábrán felvett izotermák esetében. A kísérleti időnek ez a megnövekedése nyilván eredményezte az aktivitásnak azt a csökkenését, ami a 13. ábra izotermáinak a 12. ábrán levőkéhez képest nagyobb lefutásban jut kifejezésre. Még jobban kitűnik, hogy az aktivitás idővel csökkent, ha a 13. ábrán a jobbrányban felvett izotermákat tekintjük, melyeket, mint említettük, úgy vettünk fel, hogy a $\frac{K}{B}$ legkisebb értéke mellett elvégzett mérést követően az egyes méréseknél $\frac{K}{B}$ -t rendre növeltük. Ugyanakkor 60 perc volt egy-egy mérés időtartama a 20.23.-20.31. 100° -os méréssorozatban /1. a 14. ábrán/. Itt is $\frac{K}{B}$ -t csökkentve majd újra növelve a megfelelő helyre, illetve jobbra nyílasított izotermák eltérnek; a hőmérséklet emelése következtében a reakció meggyorsult, az izotermák meredekebbek a 14. ábrán mint a 13.-on, az aktivitás csökkenésére jellemző kis aktivitási viszonyt kisebb értékek.

Az előkísérletek mindössze kvalitatív tájékoztatásul szolgálhattak, bár szemléletesen mutatják az aktivitás csökkenésének egy-két jellegzetességét. Milyen az aktivitás $\frac{K}{H}$ változtatásával egyidejűen változott, így pedig minden mérési adat más-más aktivitási állapotra vonatkozik. Az említett hiszterézis mértéke és a fáradás jellege között ezen az úton összefüggést találni roppant körülményes lenne.

Felismeréseink alapján alakítottuk ki kísérleti metodikánkat úgy, hogy azonos hőmérsékleten azonos $\frac{K}{H}$ arány mellett a kísérleti idő /t/ függvényében határoztuk meg az egyes konverziós értékeket, minden ilyen méréshez friss katalizátort véve. Ilyenkor ugyanis csak 1 független változóval, az aktivitás időbeli változásával kell számolni.

A polimerizációs konverzió időbeli változásából extrapolálással /l. I.3/a./ pontban/ meghatározott, stacionáriusnak tekinthető végérték /"∞" időben, amint ezt III. 4./ a./ pontban részletesen kifejtjük/ 0-nál mindig nagyobb. Ez azonban nem csupán számított érték, hanem hosszabb ideig folytatott méréseknél végeredményképpen el is érhetjük /l. pl. a 20.32. kísérletet a III/b. Táblázatban; a 100°-on bekövetkező polimerizációnak is ilyen értékeit tüntettük fel a 18. ábrán/. Magasabb hőmérsékleten rendszerint gyorsabban eljutunk a stacionárius állapotig /l. 49. ábra/. Ha ezután megváltoztatjuk $\frac{K}{H}$ -t, pl. ugyanolyan módon mint az előkísérletekben tettük: csökkentjük, majd újból növeljük, a kísérleti pontok ugyanarra az isothermára esnek /a 15. ábrán 19.33.-tól 19.41.-ig az egyes kísérleti pontokat aszerint számoztuk, amelyen sorrendben végeztük az egyes kísérleteket/.

Létezik tehát egy ún. katalinaktivitás, mely a mérgezésnek ismert változatainál nem volna várható. A VI. l./ fejezetben egyébként kimutatjuk, hogy ilyen mérgezés kimerítési körülményeink között nem is fordulhat elő.

A katalinaktivitásnak változását, mely egyrészt a csökkenésében, másrészt az izomerizációban nyilvánul meg, a következőképpen magyarázzuk:

1. H., vagyis a be- és kilépő butén sebességének relatív különbsége csökkenhet egyrészt azért, mert csökken az időegységenként képződött polimernek az a mennyisége, ami a reaktortól kilép, másrészt a sebesség különbség csökkenése bekövetkezik azáltal is, hogy a buténnek és/vagy a belső- és képződött polimernek mind kisebb hányada adszorbeálódik a katalinátoron. Az előbbi esetet kizárja az a kvalitatív megfigyelés, melyet a következő, 2./ fejezet a./ pontjában még részletesebben elemezünk, hogy 1-be /p. ábra/ időegységenként mind több polimer jut. Az utóbbi mellett arról, hogy az adszorpció telítéshez közelítve természetesen csökken az adszorpció sebessége, továbbá az is, hogy összesen több butén lép a reaktorba, mint amennyi butén és polimer elhagyja. Az adszorpció közelítő meghatározásánál használtuk ezt a felismerést /1. a következő fejezetben/.

2. A polimer termék a felületen erősebben adszorbeálódik a kinetikus buténnél (ezt a polimerizációs kinetika is alátámasztja /1. III. részben/), emiatt a kísérlet folyamán az aktív felületnek mind nagyobb és nagyobb hányadát polimer

foglalja el a butén rovádra, ami az izomerizáció csak-
kandóát eredményezni. A felhalmozódás csak egy stacioná-
rius szintig következik be, mely kisebb a teljes bori-
tottságnál, ezért izomerizáció még ∞ időben is lehetsé-
ges /1. V. 4./ fejezetben/.

Az aktivitás változásának ezt a magyarázatát a későbbi-
ekben még több oldalról alátámasztjuk, és mint általános
rendszer elv végigvonnul minden fejezeten.

Ezek előrebocsátása után nyilvánvaló, hogy különböző
 $\frac{K}{H}$ mellett az eredeti és a telített katalizátoron a konverzió
értékeket csak átlagosítottatással, un. integrális készülékben
határozhatjuk meg, mert cirkulációs megoldásnál közvetlenül
a reakció sebességét mérjük $\frac{mol}{g_{kat} \cdot s}$ -ben, amely egyrészt a
reakció előrehaladtával csökken, másrészt a katalizátor telí-
tése miatt is rendre kisebb lesz. Ez azt jelenti, hogy friss
katalizátoron ugyan mindenkor megmérhetnénk a reakció sebes-
ségét, ha a katalizátor összesítéssel különböző konverzióknak
megfelelően választjuk meg; ezzel azonban a katalizátor ad-
szorpció telítése olyan hosszú ideig tart, hogy ezalatt már
bekövetkeznek a reagáló elegy nagymértékű átalakulása és ez
kizárná annak lehetőségét, hogy kis konverziók tartományában
meghatározzuk telített katalizátoron a reakció sebességét.

2./ Az adszorbeált fázis kialakulása, jellege és szerepe a katalízisben.

Az adszorpció közelítő meghatározása.

A katalitikus átalakulások bevezető lépéseként a kiindu-
lási anyagok közül legalább egy a felületen adszorbeálódik.

A felületi reakció mindig ilyen adszorbeált komponensek részvételével játszódik le, amiből következik, hogy a termékek közül is legalább egy adszorbeált állapotban keletkezik. Az átalakulás a termék deszorpciójával fejeződik be. A kontakt folyamatok három lépése közül bármelyik, vagy egyidejűen akár mind a három is meghatározhatja az egész folyamat sebességét, ha eredő sebességük kisebb, mint az anyagtranszportok sebessége, amik makrokinetikai tényezők nem gátolják a folyamatot.

Az egyes részfolyamatok sebessége a katalitikus reakció stacionárius állapotában is nagymértékben függ az adszorbeált anyagsűrűségektől és így ezek döntően befolyásolják a reakció kinetikai képét^{/61/}. Meg kell azonban jegyezni, hogy mindezek a megfontolások az adszorbeált anyagoknak csak arra a hányadára vonatkoznak, mely a felületi reakcióban részt vehet. Ismeretes, hogy az adszorbeált fázisban est az anyaghányadot egy diszkrét adszorpciók hálójából, vagy annak meghatározott szűkebb intervalluma jellemzi^{/62/}. Az adszorbeált anyag többi része a reakcióra közvetlenül nincs hatással, pl. nagymértékű fizikai adszorpció kísérheti a kontakt folyamatot anélkül, hogy mértékének változása kihatással lenne a kinetikára.

Megfigyeléseink, kísérleti adataink alapján lehetőségünk van arra, hogy tájékozódjunk az adszorbeált anyag mennyiségéről és ezen belül a kétféle, aktív és későbbi adszorpciót közelebbről is jellemezzük.

A tüdő adszorpcióját aluminoszilikáton nem határozták meg, hiszen a szavató reakcióknak /főleg polimerizációjának/ kizárására nincs meg a lehetőség. Adszorpciójára sem követ-

keresthetünk a butános mérésekből, mert az feltehetően eltér emezétől/43/.

Polimerjének adszorpcióját sem mérték még meg.

Közvetlen mérések alapján viszont meghatározhatjuk az összes adszorbeált anyagmennyiséget úgy, hogy a bután ráengedésétől kezdve akár a katalizátor súlygyarapodását mérjük, akár a be- és kilépő anyagmennyiségek különbségét határozzuk meg igen hosszú idő elteltével/63/. Az adszorpciót mindkét esetben végül is stacionárius reakció körülmények között kapjuk meg. A közvetlen gravimetrikus mérést kísérleti berendezésünkben nem lehetett megvalósítani. A be- és kilépő sebességek ismeretében viszont az adszorbeált anyagmennyiséget közelítőleg meghatározhattuk úgy, hogy ezek különbségét t függvényében 0-tól ∞ -ig határozottan integráltuk.

Kísérleteinkben a $W = W/t$ értékeket mértük. Ezek magukban foglalják a butánnak egész relatív B -re vonatkoztatott/térfogat-, azaz tömegsebesség csökkenését. Ebben a vonatkozásban figyelmen kívül hagyjuk, hogy a polimer tenziója /1. II. Táblázat 3. oszlopában/ miatt a kilépő bután áramlási sebessége a ténylegesnél kb. 1 %-al nagyobbnak adódik.

W -ben összegezzük B -re, a betáplálás sebességére vonatkoztatva, az adszorpció sebessége és az a sebesség, mellyel az I szedőben a polimer és a bután visszamaradnak. $W-m$ k és ez utóbbinak különbsége tehát megadja az adszorpció relatív sebességét, melynek integrálásával és B -vel történő szorzásával kapjuk meg az adszorbeált anyag mennyiségét.

Ha a buténnek azt a hányadát, melyből képződött polimer az L szakaszba került, a következőképpen definiáljuk:

$$P^* = \frac{Q}{H},$$

/17./-nek megfelelően

$$P^* = P_{\infty} (1 - e^{-\gamma t}) \quad \dots/18./$$

P^* /18./ szerint $t = \infty$ -ben P_{∞} , egyezéssel azaz, hogy a polimer már nem adszorbeálódik, és teljes mennyiségben elhagyja a reaktort. Ilyenkor /15./ alapján W_{∞} -ből P_{∞} -t kiszámíthatjuk /1. V. Táblázat 3. oszlopában/, mert a /15./ levezetésénél alkalmazott feltételek teljesülnek: a W -ben kifejezett butén Hányt csak az L-be kerülő polimer és a benne oldódó butén okozta.

/17./-ben, illetve /18./-ban γ -t a következőképpen határoztuk meg:

Néhány kísérletünkben megmértük valamely t_1 idő alatt az L-ben összegyűlt anyag súlyát. Ebből a t_1 idő alatt L-be jutó polimer mennyiségét,

$$\int_0^{t_1} C_{\infty} (1 - e^{-\gamma t}) dt = t$$

meg kaptuk meg, hogy levontuk belőle az oldott butén mennyiségét és az H-be lépő gáznak t_1 idő alatt elvitt polimer veszteséget hozzáadtuk /1. V. Táblázat 6. oszlopában/.

Meghatároztuk ez alatt az idő alatt P^* átlagértékét /1. V. Táblázat 7. oszlopában/.

$$P' = \frac{\int_0^{t_1} C_{\infty} (1 - e^{-\gamma t}) dt}{t_1} = \frac{\int_0^{t_1} P_{\infty} (1 - e^{-\gamma t}) dt}{t_1} \dots /19./$$

amiből γ -t kiszámítottuk /1. V. Táblázat 9. oszlopában/.

P_{∞} és γ ismeretében /18./ alapján felvettük a $P' = P'/t$ görbét /1. pl. a 20.39. sz. kísérletnél a /18./ ábrán/.

Ha a betáplálásra vonatkoztatva a butén P' hányadából keletkezik polimer, amely az L szedőedénybe is kerül, akkor ezzel együtt egy meghatározott mennyiségű butén is visszakerül L -ben oldva. P' polimerizációhoz tehát /19./ értelmében mindenkor hozzárendelhetünk egy W' -t /1. 16. ábrán/. W' megadja, hogy P -re vonatkoztatva a butén mekkora hányada kerül a szedőbe, részben mint polimer, részben mint oldott, általánosan gáz.

5./ Az adszorbeált anyag mennyiségének meghatározása.

Miután tudjuk, hogy a betáplálásra vonatkoztatva az el-
tűnt butén mennyisége, amelyet mértünk, W , és ebből W' az az
hányados a betáplálásra vonatkoztatott butén hiány, amely
 L -be került; a hettő különbsége

$$W - W' = W''$$

Megadja ezt a relatív butén mennyiséget, amely polimerként
/1. c./ alatt/ az adszorpció következtében az oszlopban visszamaradt.

Ha $W'' = W''/t$ függvényt /16. ábra/ 0-tól ∞ -ig /addig,
amíg adszorpció véghetegy/ integráljuk és a kapott értéket
a betáplálási sebességgel megszorozzuk, megkapjuk az adszorbe-

itt mennyiséget. Így-két esetben elvégeztük ezeket a számításokat, amikor a polimer mennyiségét meghatároztuk és a $V'' = 3V'/1$ függvényt a kísérlet teljes időtartamára

$$V'' = V_0 \cdot e^{-\delta t}$$

.../20./

egyszerű kifejezéssel adtuk meg. Az eredményeket az V. táblázatban tüntetjük fel.

c./ Az edénkorpió számításánál kapott eredmények értékelése.

Biztosan a kísérlet és végeredmények, melyeket számításaink során meghatároztunk, csak közelítő értékek, mert igen sok egyszerűsítő feltétellel élünk a levezetés során, továbbá a kísérleti adatok pontatlanságából is jelentékeny hibák származhatnak: míg pl. a $V' = V'/t$ alapján a nagyobb értékek $V = V'/t$ -t viszonylag helyesen tudjuk korrigálni, ez nem jelenti azt, hogy a V' alakulására jellemző δ értékeket egyáltalán összehasonlítva bármilyen következtetést levezethatunk.

Mivel V'' -t, a ebből az eltűnt buténnek csak mennyiségét ismerjük, kérdés, hogy így minok az edénkorpióját határozzuk meg, ugyanis kétféle anyaggal, a buténnal és polimerjével kell számolnunk. Ezt a következő megfontolás alapján állapítjuk meg:

Számításainkban V értékeit vettük alapul, melyeket H -ban és H -ban /2. ábra/ 15-20 perccel a kísérlet kezdete /1. l. 2./-ben/ után kezdtünk el mérni. Tapasztalataink szerint ez a 15-20 perc elég volt ahhoz, hogy már megtörténjék a buténnek mind fizikai edénkorpiója, mind pedig kémiai edénkorpiója.

Ha ugyanis feltételezzük, hogy a bután és a butén fizikai adszorpciója nem különbözik lényegesen, akkor buténnal elvégzett tájékoztató adszorpció sebesség méréseinkből a buténre következtethetünk. Kimutattuk, hogy 70° -on a buténra 10 perc után már beállt az adszorpció egyensúly, feltéhetően tehát a buténra is előgedges eynyí idő. Mint a Bevezetésben láttuk, a bután kemisorpciója eszalatt annyira csekély lehet csak /760 torr-on 0,005 mmol/g/, hogy már nem érintheti fizikai adszorpciójára vonatkozó megállapításainkat.

Ami pedig a butén kemisorpcióját illeti, arra egyes, nagy áramlási sebességgel végzett izomerizációs kísérleteinkből /pl. IV/c. Táblázatban a 24.07. számú 100° -os kísérlet/ következtethetünk. Ha 8-9 perccel a kísérlet kezdete után meghatároztuk a kilépő gáz összetételét, nagyfokú izomerizációs átalakulást észleltünk és az így kapott pont is jól beleilleszkedett a továbbiak által meghatározott görbébe. Az izomerizációhoz viszont a butén kemisorpciója szükséges, melyhez 8-9 perc tehát bőven elegendő, ha még megmondjuk, hogy ebben benne van a holtidő átállításhoz szükséges idő is. A 8. ábra alapján ez mintegy 5 percet tehet ki. Ezek szerint kb. 4 perc alatt a butén kemisorpciója mindenképpen megtörténik.

15-20 perc elteltével kapott mérési adatokból, tehát a kísérletileg meghatározott η értékekből már csak a polimer adszorpciójára következtethetünk, mert a buténé addigra befejeződött.

Mivel a gázmintákat is legalább 10 perccel a kísérlet kezdete

után kezdtek venni, azok deszortatételének alakulását is csak a polimer adszorpciója befolyásolja. Tehát a kísérlet folyamán T -ben és X -ben születő változásokat már csak a polimer adszorpciójának tudhatjuk be /1. még VI.1./ a./ pontban/, így a kísérleti idő voltaképpen telítési időnek fogható fel, melynek során a katalizátoron polimer adszorbeálódik.

A 17. ábrán feltüntetettük a betáplálás sebességének függvényében a stacionárius polimerizációs körülményei között /un. ∞ kísérleti időben/ azt az adszorbeált polimer mennyiséget, melyet egyébként az V. Táblázatban is megadtunk. Abból az látezik, hogy ha a betáplálás azonos sebességéhez tartozó értékeket összehasonlítjuk, az adszorbeált polimer mennyisége 70° -on a legnagyobb, 100° -on a legkisebb, 150° -on pedig a középső között van.

Az, hogy a hőmérséklet emelkedésekor elcsúsznak az adszorbeált polimer mennyisége, fizikai adszorpciónál érthető. Következésképpen magasabb hőmérsékleten valószínűleg az a magyarázata, hogy a hőmérséklet emelésével nő a polimerizációs sebessége, nagyobb lesz a polimerizációs $T_{0.5}$, és a nehezebb terveknek erősebben adszorbeálódniuk. Milyen a kemisorpció erőssége rendszerünkben attól függ, hogy mekkora a szénhidrogén molekula karboniumionná alakulásának reakciókészsége, irodalmi adatok szerint ez pedig nő a molekulaszúlyal /64/. A fizikai adszorpció is nyilvánvalóan annál nagyobb, minél nagyobb a molekulaszúly.

Következtetéseinket mind a polimer kemisorpciójára, mind fizikai adszorpciójára isomerizációs kísérleteinkkel is igazoltuk /V. 4./ fejezetben/.

Azt, hogy az adszorbeált anyagmennyiség miatt növekszik a betöltődési sebességgel, amint ezt a 17. ábra mutatja, ez-
zeig nem sikerült értelmezni.

III. A polimerizáció.

Alumínossilikátokon a n-bután polimerizációjának kinet-
ikáját tudásunk szerint még nem vizsgálták. Tanulmányozá-
sa ezért már önmagában véve is érdekes, nem szólva arról,
hogy a polimerizációt bizonyos tekintetben már csak azért
is ismernünk kell, mert a vele párhuzamosan lejátszódó reak-
ciókra mérőmenő hatással van.

Kísérleti adatainkra támaszkodva irodalomból merített
analógiák alapján először a polimerizációs reakciók lehető-
ségeit állapítjuk meg. Az elvi megfontolásokból kiindulva
alakítottuk ki kinetikai vizsgálatokra vonatkozó elképzelé-
seinket. Koránt sem törekedtünk arra, hogy pontosan és mély-
rehatóan megismerjük magát a kinetikát, mindössze különböző
megvilágításból vizsgáltuk a kérdést, hogy egy vázlatos képet
alkothassunk a polimerizációról.

1./ A kiindulási gázkelety és a polimerizációkor képződött termék.

Néhány kísérletet végeztünk annak eldöntése céljából,
hogy megállapítsuk, befolyásolja-e a polimerizációt a n-bu-
ténben az izomerek aránya.

Tudjuk, hogy miután a katalizátor adszorpciója telítődik
a polimerrel befejeződik, a be- és kilépő butén mennyiségek
ismertetésén /15./ alapján közvetlenül meghatározhatjuk a

polimerizáció mértékét /1. 11.1./-ben és a 15. ábrán/.

A katalitikus reaktornak ilyen stacionárius állapotában változtattuk a belépő n-bután elegyben az egyes izomerek arányait. A 16. ábrából látható, hogy a polimerizáció ekvánsan változatlan maradt. Ugy tűnik, hogy a polimerizáció sebessége független a n-bután elegy összetételétől, látezőlag mindhárom izomer reakciókészsége azonos. Fennállhat az is, hogy - amint a későbbiekből kitűnik - a n-bután izomerizációja a stacionárius állapotú polimerizációnál általában 1,5-2 nagyságrenddel gyorsabb és így 5-6 %-nál nagyobb polimerizációs átalakuláshoz szükséges kontakt idő mellett a n-bután izomerek között már közelítően beállt a termodinamikai egyensúly. Következésképpen a nagyobb molekulásúlyu butilén homológok már majdnem kizárólag olyan gázelegyből képződnek, melyben az egyes n-bután izomerek aránya az egyensúlyi összetételnek felel meg.

A polimer termékben a C_8 -on kívül C_{12} , C_{16} , sőt valószínű, hogy még ennél nagyobb szénatomszámú homológ is volt. A kromatográfiás elemzésnél természetesen nem törekedhattünk arra, hogy minden egyes frakció teljes izomer összetételét megállapítsuk, mert ilyen követelményeket nem tudtunk volna kielégíteni. Ezért csak a C_8 -frakciót vizsgáltuk meg részletesebben, a nagyobb szénatomszámú homológokra pedig a polimer átlag molekulásúlyából következtettünk.

A butén polimerizációjakor első lépésben dimer képződik. Kézenfekvő volt, hogy a C_8 -frakció összetételét kissé közelebből megvizsgáljuk, mert mint dimer feltehetően többet mond a

polimerizáció során végződő elsődleges és másodlagos reakciókról mint a magasabb homológok, kisebb molekulaszúlyúak fogva kevesebb izomert is tartalmazhat, és emiatt elemzése is könnyebb.

Mivel retenciója térfogatokat csak a C_8 -paraffinokra ismertünk /65/, a kromatogram egyes hullámainak tartozó komponenseket meghatározni csak hidrogénezés után tudtuk azonosítani. Olyan körülmények között hidrogénezettünk, hogy mellékreakciók nem játszódhattak le és teljes lehetett az átalakulás. A kapott paraffin elegy összetételét néhány esetben meghatároztuk /VI. Táblázat/. Az elemzés során két-három kisebb kromatogram hullámot nem sikerült azonosítani. A hosszuk tartozó komponensek koncentrációja legfeljebb 1-2 % lehet a C_8 -frakcióban.

Az eredményekből az látszik, hogy a α -hexán /"A" komponens/ magasabb hőmérsékleten is csak elvettve fordult elő, C_8 -ig a csapfolyós termék kizárólag C_8 -at tartalmazott, jellel annak, hogy még nem játszódott le a krekolés, ami a termékek disproportionálódására vezet. Az "I" vegyület csoportban a 9 szénatomos 2,2,5-trimetil-hexán jelenléte éppen emiatt kétséges.

Megállapíthatjuk, hogy a termékekben igen sok a cikloparaffin ciklopentán, illetve ciklohexán szimmetrikus formájában. Ezzel és a nagyarányú anyag is, hogy a hidrogénezés előtt és után azonos volt a C_8 -frakció kromatogramja /19. ábra/.

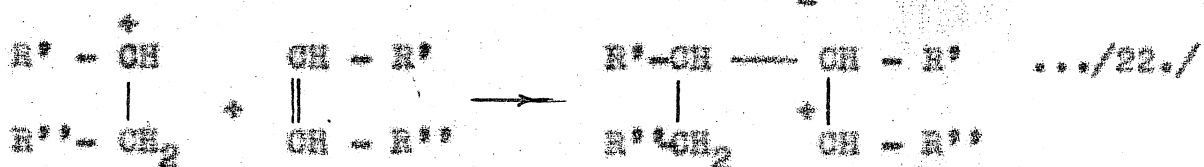
A hőmérséklet emelkedésével a 2,3,4-trimetil-pentán /"C"/ mennyisége nagyobb lesz. Érdekes, hogy 100° -on még csak az

"P" képződik. Valószínűleg "C"- "E"- "Y" között 120°- és 130°-on egyensúly állt be, mert nem látszik, hogy $\frac{K}{Y}$ -től függene ezeknek a komponenseknek aránya. A rendszeretlen eltéréseket az elemzések nagy hibájának ± 30 relatív %/ tulajdoníthatjuk. Sajnos ezt a következtetésünket a megfelelő termodinamikai adatok hiányában nem tudjuk számításokkal is alátámasztani.

Ugyancsak a VI. Táblázatban tüntettük fel a polimer termékek átlagos molekulamassáját is. A mintákat általában akkor vettük, mikor a telítés már közel befejeződött, és a reaktorból kilépő polimer összetétele már nem változott észlelhetően. Vizsgálatukat természetesen csak akkor tudtuk elvégezni, ha mennyiségük elegendő volt.

2./ A polimerizáció reakció sémája.

A kiindulási butén és a képződött polimer ismeretében az irodalomból vett analógiák ezen előtt tartásával felállíthatjuk a polimerizáció reakciósémáját. A Bevezetésben már rámutattunk arra, hogy a polimerizáció savas katalizátorokon, így alumínossilikáton is karboniumionokon keresztül játszódik le. A polimerizációs reakcióknak ennél a típusnál első lépésben a katalizátorról proton addicionálódik az olefinre, ez az aktivált adsorpció, a képződött karboniumion egy újabb olefinnel reagál és a dimer karboniumionja keletkezik^{/66/}:



A dimer karboniumion proton leadásával stabilizálódik:

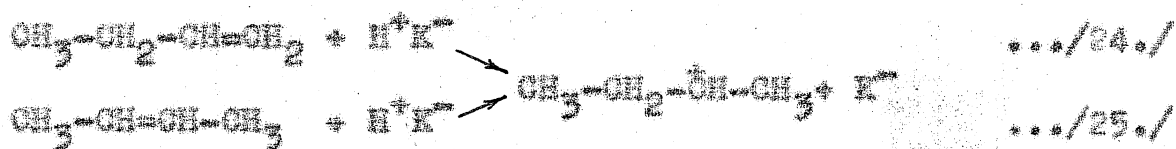


A reakció séma szerint tehát nem két karboniumion reagál egymással. Ennek lehetősége különben is kizárt, mert egyrészt a karboniumionok a felületen egymástól távoli, lokalizált centrumokon képződnek^{/37/}, másrészt azonos töltésű ionok kölcsönhatása az erős taszítás folytán valószínűtlen.

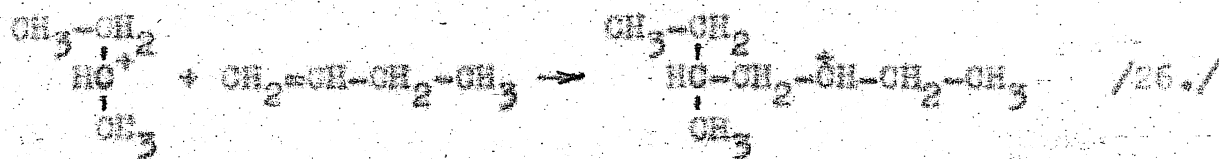
H₂SO₄ és HF jelenlétében a polimerizációra igen kiterjedt vizsgálatokat végeztek^{/67,68/}; a termék összetételét a karboniumionos mechanizmus feltételezésével jól tudták értelmezni^{/67,68/}. A kísérleti adatok alapján úgy találták, hogy a karboniumionok képződésének valószínűsége majdnem mindig a töltést viselő szénatom kötőviszonyaitól függ. Legkönnyebben a terciár, kevésbé a szekunder és legkevésbé a primer szénatomon alakulhat ki^{/69,70/}; kvaterner szénatomon töltés nem lehetséges^{/71/}. A /23./ reakcióban a H⁺ rendszerint a primer, ritkábban a szekunder szénatomról távozik, tercierről sohasem.

Ezeknek az általános megállapításoknak alapján a n-bután dimerizációját a következő reakcióval írhatjuk le:

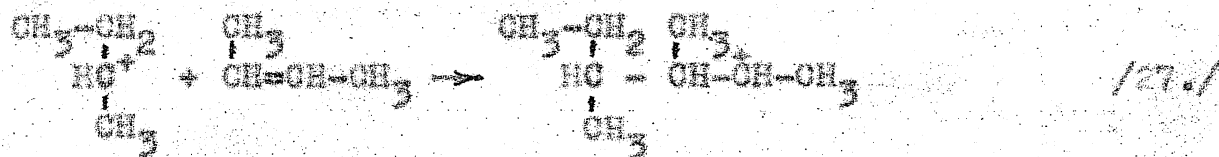
A proton addíciója szekunder karboniumiont eredményez:



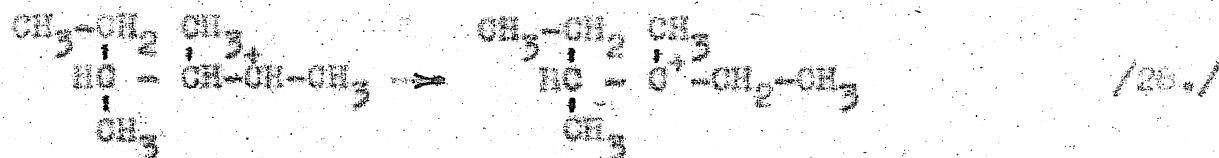
A karboniumion reagál 1-buténnel:



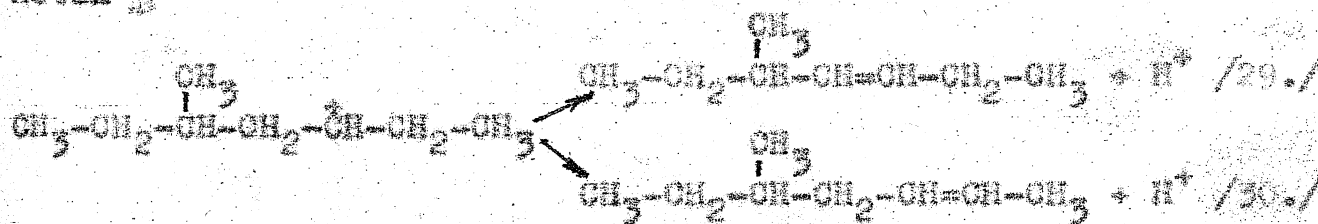
és 2-buténnel:



a képződött szekunder ion a stabilabb tercier ionná alakulhat át:



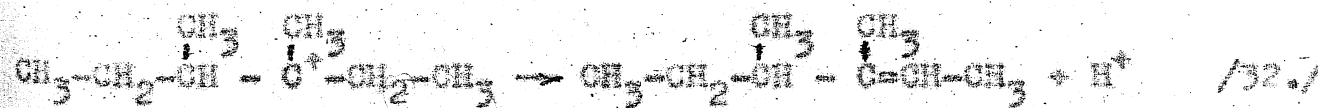
A /26./-ban képződött karboniumionból kétféle oktén keletkezhetik:



A /27./-ben képződött karboniumionból 1-alkén lesz, mert a proton előszörben a primer szénatomról távozik

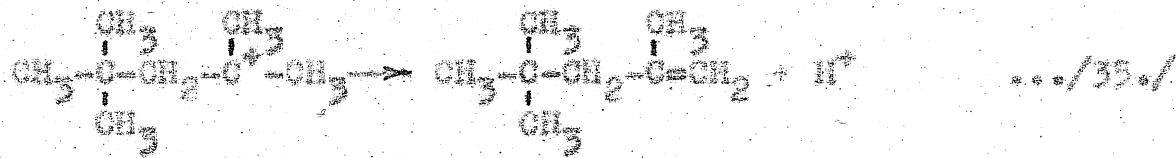
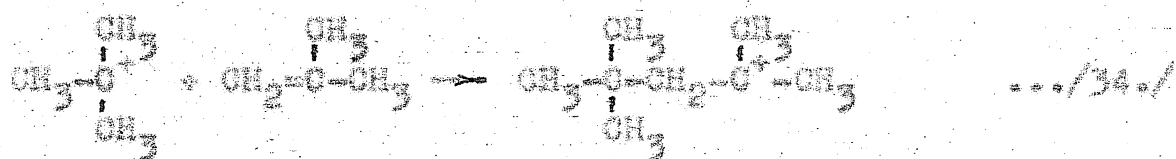


a /28./-ban képződött karboniumion pedig

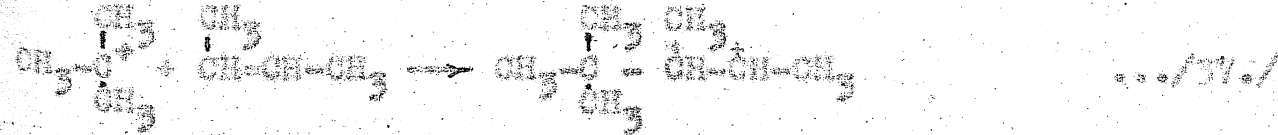
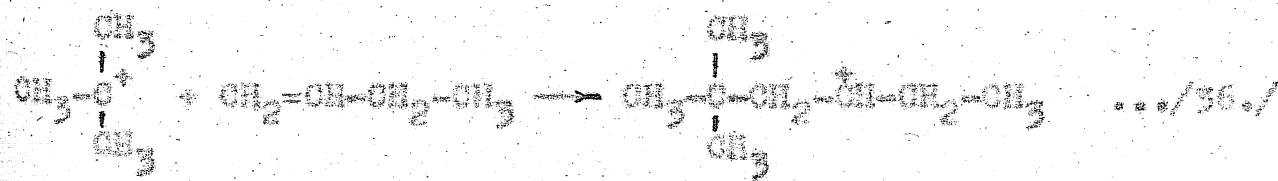


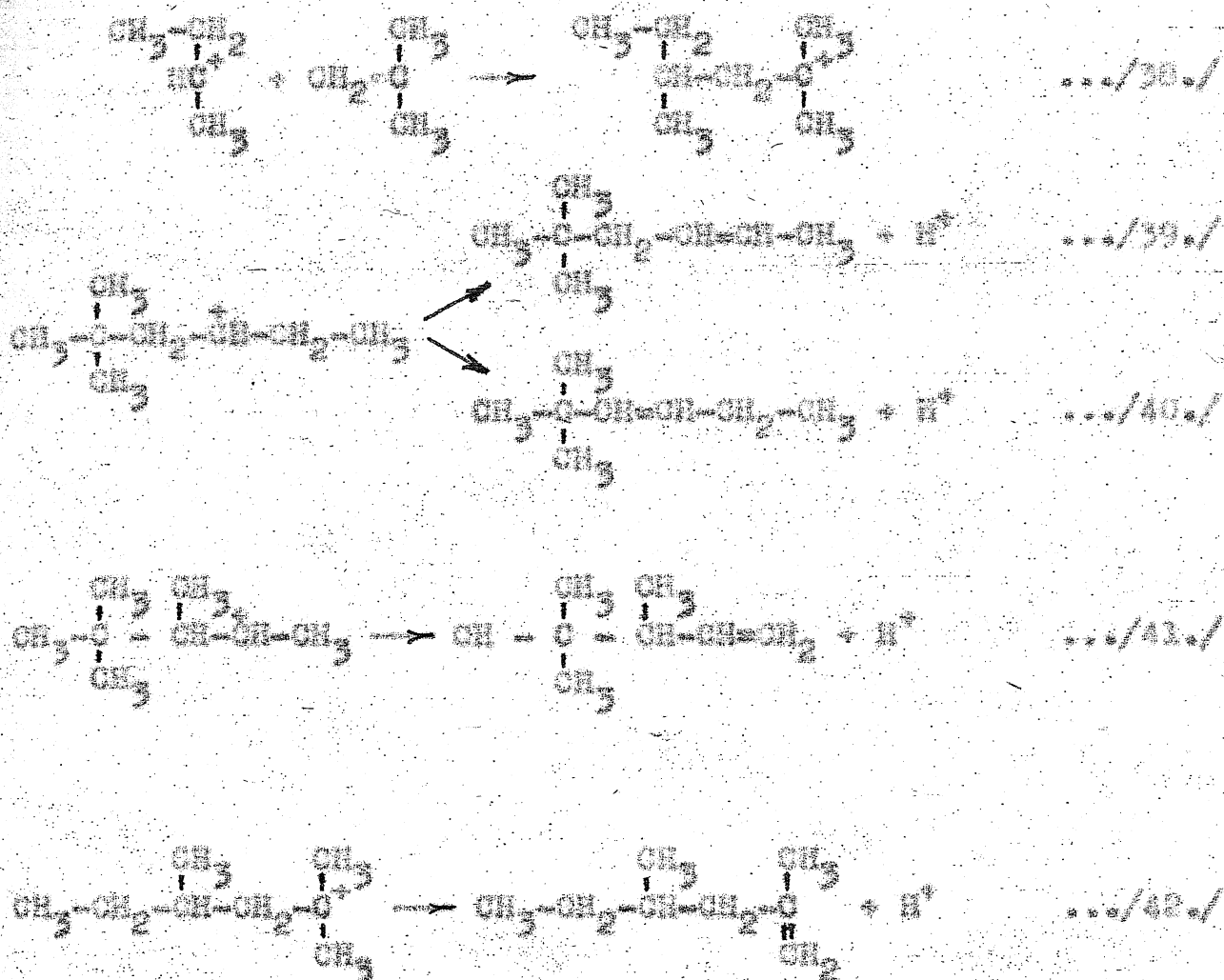
értelmeiben veszít egy protont, mert az a másik, tercier szénatomról nem hasadhat le.

A VI. 2./ b./ pontban rámutatunk arra, hogy a n-buténből i-butén is kell, hogy képződjék. Minos kizárva annak lehetősége, hogy a n-butén polimerizációja egy vagy végtelen, hogy először i-butén keletkezék és csak az polimerizálódik. Ez az utóbbi igen gyors reakció ^{51/} /1. VI. 2./ b./-ben/, míg az i-butén képződése lassú, s emiatt a kilépő gázban i-butén csaknem volt jelen kimutatható mennyiségben. A ezért az i-butén dimerizációjával is ki kell, hogy egészítsük, mely a már említett szempontok figyelembe vételével a következő reakciókkal adható meg:



Ha pedig n- és i-butén reagál egymással, a következő reakciók lehetségesek:





A reakcióterületben lejátszódó egyedi reakciók viszonylagosan azonosokról nemmi közelítést nem mondhatunk, mivel a katalizátorától függ, hogy azonos valószínűségű folyamatok közül melyik válik uralkodóvá /pl. /29./, vagy /30./ /38./, a polimer elemzése alapján ezt nem tudtuk felírítani, mert, mint a VI. táblázatból látszik, a /29./, /30./, /31./, /32./, /35./, /39./, /40./, /41./, /42./ reakcióban keletkezett termékek nem fordultak elő a vizsgált C₈-frakcióban, ezzel szemben teljesen mennyiségű nádcint találtunk, jelölve annak, hogy egyértelműen, azaz önalkildás is lejátszódott, ami az isomerizációval lényegesen lassabb folyamat /34/. Mielőtt nagy-

mértékül másodlagos izomerizációval kell számolnunk, ami az
 elsődleges termék összetételét messzeemenően megváltoztatja.
 A nagyobb molekulaszulva termékek képződésével a kép már tel-
 jesen áttekinthetetlené válnék. Ezért is a valódi reakciók
 helyett csak egy egyszerűsített reakciócsúszát állíthatunk fel,
 melyben első lépés a karboniumion képződése proton felvételé-
 vel, vagyis az aktivált adszorpciós, a következő maga a reakció
 az ion és egy olefin között, végül a nagyobb molekulaszulva
 olefin deszorpciója úgy, hogy a katalizátoron visszamarad
 az adszorpciós felvett proton. Az egyszerűsítés eredménye-
 képp

/24./, /25./, /33./ összevonásból



/26./, /27./, /34./, /36./, /37./, /38./-ből



/29./, /30./, /31./, /32./, /35./, /39./, /40./, /41./, /42./-
 ből



/43./, /44./, /45./ reakciót írhatjuk fel, ahol az f index
 a molekulának azt az ún. szabad állapotát jelöli, melyben
 nincs aktiváltan adszorbeálva, az a index pedig arra utal,
 hogy a kérdéses komponens karboniumion formájában van jelen.
 A sztatikus jelölésmód fenntartásával a /43./ és /44./ egyen-
 let azt is jelenti, hogy a $C_4H_8 a$ és $C_8H_{16} a$ képződését azok

gőscodlagos izomerizációjával is kiegészíthetjük. Megondoz-
 iszunk értelmében a sémát a nagyobb molekulaszulv termékek
 képződésére is kiterjesztjük:



3./ Termodinamiai számítások.

Miután ismerjük a kinetikailag lehetséges reakciókat,
 rögzítenünk kell azokat a határokat, ameddig azok lejátszód-
 natnak; vagyis meg kell állapítanunk, hogy mekkora lehet az
 átalakulásoknak az a legnagyobb mértéke, amit a termodinamiai
 egyensúly megenged. Ceupán a következő két reakcióra végeztük
 el a számításokat:



A g index arra utal, hogy megfontolásaink a gőzfázisú egyen-
 sulyokra vonatkoznak, mert termodinamiai szempontból érdeke-

len, hogy milyen külső lépéseken keresztül kapjuk a végterméket. Így csak akár többlépcsős felületi reakcióban is keletkezhetnek, mint a $C_{12}H_{24}$ pl. /44./ és /46./, illetve /47./-ben, esetenként fizikai adsorpció, kemisorpció és deszorpció is végbemehet. Kísérletileg is a gázfázis összetételét határozzuk meg, így a mérhető átalakulások határát a gázfázisú egyensúly szabja meg.

Az /53./ és /54./ reakcióban termodinamikus egyensúlyban lévő butén elegy vesz részt, mert azint említettük, a n-butének ótixomerizálása gyorsabb a polimerizációtól és ha a polimerizáció egyensúlyig megy, a n-butén izomerek között már mindenképpen beállt az egyensúly.

Számításainkhoz a n-butén átlagos termodinamikai állandóit a következőképpen kaptuk meg: A kérdéses hőmérséklet körben, 70° és 150° között meghatároztuk a n-butén elegy átlagos egyensúlyi összetételét úgy, hogy a XI. Táblázat kísérleti adatait átlagoltuk, és ennek arányában súlyozva összegeztük az egyes izomerek termodinamikai állandóit /VII./a. Táblázat/.

A C_8H_{16} -ra, ill. a $C_{12}H_{24}$ -re olyan termodinamikai adatokat vettünk /VII./a. Táblázat/, melyek nem egy meghatározott összetételű oktén ill. dodecén elegyre vonatkoznak, hiszen úgy sem tudjuk, hogy mi az elsődlegesen képződött dimer, különben pedig a trimer elegyének összetétele. Ugyanis láttuk az előző fejezetben, hogy ezeknek egyidejűen egész sor izomere is keletkezhet.

A VII./b. Táblázatban a számítások végeredményeként kapott K_p egyensúlyi állandók 1 atm összes nyomáson érvényesek.

Ezek mindkét reakcióra rohamosan csökkennek a hőmérséklet emelkedésével, de csak /53./ egyensúlyi állandójára kaptunk 150° -on olyan nagyságrendet, amelynél az átalakulás már gyakorlatilag nem lehet teljes. Ilyenkor az /53./ reakcióban az egyensúlyi butén a konverzió 0,709, és ha csak /53./ játszódna le, az egyensúlyi gázelegyben a n-butén móltörtje 0,291 lenne. A képződött polimerről az elemzések alapján, ill. a molekulaszúlyokból tudjuk, hogy az C_8H_{16} , ill. $C_{12}H_{24}$ -en kívül nagyobb szénatomszámú butilén homológot is kell, hogy tartalmazzon /1. VI. Táblázatban/. Bár ezek keletkezésének lehetőségeit nem vizsgáltuk, az egyensúly megsejtése s termékek irányába kell, hogy eltolva legyen, mint ez a C_8H_{16} és $C_{12}H_{24}$ egyensúlyok összehasonlításánál mutatkozó nagy különbségből szembetűnően következik.

Ha még figyelembe vennénk azt is, hogy másodlagos reakciók /pl. ciklikálása/ is lejátszódnak, úgy a kiindulási n-butén átalakulására még nagyobb értékek adódnának, ahogyan a konsekutív reakciók termodinamikai egyensúlyából szükségesszerűen következik.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy 150° -ig a n-butén polimerizációja nagyobb molekulaszúlyu homológok képződésével gyakorlatilag teljesen végbemehet. Reakciókinetikailag ez azt jelenti, hogy a polimerizáció konverziós isoterminak aszimptotája 100 %-os átalakulásonál van.

4./ Reakciókinetikai vizsgálatok.

Az előzők során körvonalastuk azokat a lehetőségeket, ahogy és ameddig a polimerizáció lejátszódhat és a várható

mechanizmusra nézve is felvázoltunk egy elképzelést.

Kinetikai vizsgálatainkból reakciómechanizmusra nézve csak akkor vonhatunk le következtetéseket, ha előzőleg meggyőződünk arról, hogy az átalakulás sebességét, amelyet mérünk, valóban a kontakt folyamat határozza meg. Makrokinetikai gátlások zavaró hatására gondolunk, melyek a lassú anyagtranszportból származnak. A kiindulási anyagok folyamatos utánpótlása az áramló gáztól a katalizátor felületére és a termékek állandó elvezetése a felületről az áramló gáz főtárgyába, diffúzió útján jön létre. Megkülönböztetünk szeccsők közötti és szeccsén belüli diffúziót, melyek egymást követően mennek végbe^{/61/}.

A kétféle anyagtranszport közül az utóbbi a lassabb, és hatásával abban az esetben kell számolnunk, ha a katalizátor szeccsén méretének csökkentésével a reakciósebesség növekedését észleljük, mert ilyenkor az átlagos pórushossz megrövidülése miatt a katalizátor felületének nagyobb hányada tud részt venni a katalitikus folyamatban.

Mivel 3-5 mm \varnothing -ú és 0,1-0,3 mm-es katalizátorral ugyanazt a $W = W/t$ telítési görbét és azonos P_{∞} -t kaptunk /vö. 20. ábrán 20.50 és 23.03. 100^o-os méréseket/, a pórusdiffúzió sem az adszorpció telítésénél, sem a polimerizációnál nem lehet sebességmeghatározó lépés. A szeccsé közötti gázdifúzió pedig, mivel negyedgrandezekkel gyorsabb az előzőnél^{/61/}, mint sebességmeghatározó lépés ugyancsak nem jöhet tekintetbe. A polimerizációra kapott kísérleti összefüggések ezek szerint

a mikrokinetikára jellemzők, a mikrokinetikára érvényes következtetéseket vonhatunk le belőlük.

a./ A stacionárius állapot kialakulása, jelensége és értelmezése.

Már behatóan foglalkoztunk azelőtt a jelenséggel, hogy a kísérletek folyamán állandó betáplálás mellett hosszú időn, több órán át monoton csökkent a be- és kilépő butén sebességének különbsége. Ezt a keletkezett polimer adszorpciójával kielégítően tudtuk értelmezni. Láttuk azt is, hogy aránylag hosszabb időt vett igénybe, míg a katalizátor polimerrel telítődött. Csak ennek megtörténte után beszélhetünk stacionárius állapotról, ami értelemszerűen azt jelenti, hogy a koncentráció viszonyok bármely adott helyen időben változatlanok és az anyagáram a katalizátorágy hossza mentén mindenütt azonos, időben sem változik és megegyezik a betáplálás tömegsebességével, B -vel.

Bíznánk ∞ idő lenne szükséges ahhoz, hogy elérjük ezt az állapotot. Mivel a polimerizációt $P/t = \infty$ -ben meghatározzuk, P_{∞} -t olyan körülmények között kapjuk meg, hogy a stacionárius viszonyok már kialakultak. Egy adott hőmérsékleten a polimerre átalakult butén hányada ilyenkor is egyértelműen függ a betáplálás sebességétől, B -től, illetve a katalizátor tömegének, K -nak és a betáplálás sebességének arányától, $\frac{K}{B}$ -től. Utóbbi kifejezés a kontakt idővel arányos paraméter és ezt használjuk mint független változót áramló rendszerekben végrehajtott mérésnél változó reakciók esetében ^{62/}. Különböző

példáértéketeken kiszámítottuk ill. meghatároztuk az deszertar-
tató $\frac{K}{1+K}$ és P_{∞} értékpárokat /1. ill./a.- ill./e. Vátlábatok
5. és 8. oszlopában/ és ezekből szerkesztettük a 21. ábrán
látható polimerizációs izotermákat.

az izotermák valóban stacionárius állapotra jellemzők,
erre mutat az is, hogy a 19.33.-19.42. kísérleti pontok a
130°-os görbére esnek /1. 16. ábrán/. Esetről a kísérletekről
ugyanis már korábban kimutattuk, hogy bennük a polimerizáci-
ót stacionárius körülmények között határoztuk meg.

A stacionárius állapotban érvényes polimerizációs iso-
termákat azért vettuk fel, hogy a polimerizáció kinetikáját
tanulmányozhassuk. Transziens állapotban ugyanis még a leg-
egyszerűbb reakciókat is csak bonyolult összefüggésekkel le-
hetne értelmezni.

A polimerizáció /43./-/52./ reakciókkal megadott sémájá-
ra kellene megfelelő kinetikai egyenletet felállítani.
A sémából látható, hogy a polimerizáció során /43./-ban meg-
történik a kiindulási butén aktivált adszorpciója, a /44./,
/46./, /47./, /49./, /50./, /51./-ben egy-egy adszorbedt
olefin-leval reagál egy ún. szabaddázzal /1. 2./ fejezetben/
jövő molekula és a /45./, /48./, /52./ szerint következik
be a termék deszorpciója; vagyis így alakul a polimerizáció
során a reaktáns adszorpciójának, a felületi reakciónak és
a termék deszorpciójának három lépése, amelyet a kontakt
reakciókban egymástól elkülöníthetünk. Ezért az a tényez-
ő, hogy a három részfolyamat közül általában csak az

egyik az, mely az egész átalakulás sebességét meghatározza, a másik kettő rendszerint annyira gyors, hogy a stacionaritás körülményeinek mellett egyensúlyban levőnek tekinthető. Három esél-
őleges esetet véve alapul, amikor az adsorpció, felületi
reakció, ill. a deszorpció a sebességmeghatározó lépés, sta-
cionárius állapotban felállíthatjuk a LANGMUIR-HINSHELWOOD,
ill. RIDGAL mechanizmus szerint^{/61/} (ami már önmagában is
további egyszerűsítést jelent^{/74/}) a $/43./-/52./$ sémára a

$$r = - \frac{dn_p}{dt} = r \left(P_{C_4H_{10}} + P_{C_8H_{18}} + P_{C_{12}H_{24}} + P_{C_{16}H_{32}} \right)$$

(ahol r = a reakció sebessége, mol/g_{kat}·s

n_p = a kútnál méltatva a betáplálás tömegmennyisége,
mol/g_{kat}.

K = a katalizátor tömege, g_{kat}.

P = a betáplálás sebessége, g/s

P = a megfelelő parciális nyomás)

sebességi egyenleteket. A reakció sebességének ezek oly to-
nyolult kifejezései, hogy már nem is integrálhatók, a kiné-
leti $P_{\infty} = P_{\infty} \frac{K}{1+K}$ izotermiát velük közvetlenül nem írhatjuk
le.

Helyesebben járunk el akkor, ha a konverziós izotermiát nu-
merikusan differenciáljuk, amit a kinéleti hibákhoz képest
igen nagy pontossággal elvégeztünk, és a kapott $-\frac{dn_p}{dt}$ se-
bességek és a hozzájuk tartozó parciális nyomások ismeretében
a sebességi egyenletekben előforduló konstansokat ezekből az
adatokból számítjuk ki. Különböző sebességmeghatározó lépések-

nél a sebességi egyenletekben az egyes állandók értékeire különböző követelmények adódnak, a helyes mechanizmusra felállított egyenletben ezeket a számított értékek kielégítik, s a megfelelő mechanizmust így elvben igazolni lehet^{/75/}. 8-10 állandót tartalmazó sebességi egyenleteink azonban bizonytalanságuknál fogva alkalmazhatatlanok voltak a helyes mechanizmus azuton történő kiválasztására, vagyis annak meggyújtató eldöntésére, hogy a három reakciófolyamat közül melyik a sebességmeghatározó lépés.

Számos egyszerűsítés ellenére sem sikerült tehát olyan általános egyenletet levezetni, melynek alapján nagyjából tájékozódhatnánk legelőször arról, hogy a stationárius polimerizáció körülményei között milyen a katalitikus reakció lefutása, ill. a katalitikus reakció melyik lépése a leglassabb. Ezután már módot választottunk arra, hogy ezt a kérdést eldöntsük. Arra törekedtünk, hogy a reakció három lépését különválasszuk egymástól és ezáltal könnyebben nyilvánítsunk ki tanulságainkat.

4. / A bután adsorpció.

A reakció sebessége felállításánál már láttuk, hogy a polimerizációt^{/45/} az n -bután aktivált adsorpciója vezeti be, ami valószínűleg a megfelelő karboniumion képződését jelenti a katalizátor felületén. Ismeretes, hogy alumínoszilikát katalizátoron minden egyes szénhidrogén átalakul, így az izomerizáció is karboniumionokon keresztül játszódik le^{/14,15,94/} tehát a n -bután izomerizálásakor is egy buténtől képződött

karboniumion a közbűlő termék, éppúgy, mint a n-bután poli-
merizációjánál. Feltételezzük, hogy azonos karboniumion vesz
részét mind a két reakcióban. Ezzel az isomerizáció sebessé-
géből meg tudjuk állapítani, hogy miniküliesen sokára lehet a
n-butil-karboniumionok képződésének sebessége, vagyis magát
az aktivált adszorpciót a polimerizációtól külön választva
tanulmányozhatjuk. Mielőtt a kérdést konkrétan megvizsgál-
nánk, néhány elvi megállapítást szeretnénk tenni.

Az isomerizációval kapcsolatos megfontolásaink mind ar-
ra a hipotetikus esetre vonatkoznak, amelyben az egyidejűen
lejátszó polimerizációval nem kell, hogy számoljunk és az
isomerizáció sebességét makrokinetikai tényezők sem befolyá-
solják /1. a IV. részben és az V.3./ fejezetben/.

Mivel a n-butának egyensúlyba történő isomerizációjakor
a reakciók oda- és vissza n-butil-karboniumionokon keresztül
játszódnak le, bár az isomerizáció előrehaladtával csökken a
bruttó reakció sebessége, a karboniumionok képződésének se-
bessége nem változhatik meg, mert a butének összes nyomása
közben azonos marad. Véges átalakulás mellett csak az oda-
és visszairányuló reakciók eredő sebességét, vagyis e két
sebesség különbségét határozhatjuk meg. A katalitikus isomeri-
záció stacionárius állapotában véges átalakulás esetén mér-
hetjük azt a reakciósebességet, amellyel az ion képződése,
mint részfolyamat vagy megfigyelik, vagy pedig amelynél az
ion képződése nagyobb is lehetne. Ilyenkor ún. tiszta reakció-
sebességet kapunk, melyet jelen vizsgálódásaink szempontjából
ilyen érdektelen tényezők még nem csökkentenek, mint a termékek

képződése miatt lejátszódó visszareakciók. Az 1-butén 2-buténakké történő átalakulásának sebességét a következő egyenlettel adhatjuk meg /IV. részben/:

$$-\frac{dn_A^*}{dt \left(\frac{K}{B^*} \right)} = k_1 \left(p_A - \frac{p_B}{K_1} \right) - k_3 \left(p_C - \frac{p_A}{K_3} \right) \quad \dots/61./$$

(ahol n_A^* = az 1-butén mólmármeg egységnyi tömegű buténben, mol_A/g_B)

K = a katalizátor tömege, g_{kat}

B^* = a butén tömegsebessége a katalizátor oszlop mentén, g_B/s

k_1 = az 1-butén \rightarrow cisz-2-butén reakció sebességi állandója, $\frac{\text{mol}_A}{g_{kat} \cdot s \cdot atm}$

k_3 = a transz-2-butén \rightarrow 1-butén reakció sebességi állandója, $\frac{\text{mol}_C}{g_{kat} \cdot s \cdot atm}$

K_1 = az 1-butén \rightarrow cisz-2-butén reakció egyensúlyi állandója, $\frac{p_B}{p_A}$

K_3 = a transz-2-butén \rightarrow 1-butén reakció egyensúlyi állandója, $\frac{p_A}{p_C}$

p_i = i komponens parciális nyomása, atm

A, B, C = az 1-butén, cisz-2-butén, transz-2-butén)

Ha $p_A = 1 \text{ atm}$, $p_B = p_C = 0$, /61./-ből megkapjuk az 1-butén \rightarrow 2-butén reakció kezdeti sebességét a

$$-\frac{dn_A^*}{dt \left(\frac{K}{B^*} \right)} = k_1 + \frac{k_3}{K_3} = k_1 + k_{-3} \quad \dots/55./$$

ahol k_{-3} = az 1-butén \rightarrow transz-2-butén reakció sebességi állandója, $\frac{\text{mol}_A}{g_{kat} \cdot s \cdot atm}$

egyenlet alapján. A különböző hőmérsékletekre kiszámított értékeket a VIII. Táblázat 4. oszlopában tüntettük fel k_1 , k_2 , K_3 meghatározását 1. az V. részben/.

A 21. ábrán látható polimerizációs izotermák kezdeti iránytangenseiből meghatároztuk a stacionárius polimerizáció maximális sebességét, amikor a termékek képződése miatt még nem kell, hogy a sebesség csökkenésével számoljunk /VIII. Táblázat 3. oszlopában/. A 3. és 4. oszlop adatainak egybevetéséből látszik, hogy a karboniumion képződése, azaz a butén aktivált adszorpciója egyébként azonos körülmények között legalább 2 nagyságrenddel gyorsabb lehet a polimerizáció bruttó sebességénél. Megjegyezzük, hogy stacionárius állapotban, bármilyen átalakulásról legyen is szó, az egyidejűleg részfolyamatok sebessége tulajdonképpen azonos. A polimerizáció vonatkozásában ez annyit jelent, hogy a n-butén adszorpciója lelassul, mert jóformán beállt az adszorpció egyensúly; ekkor nem az adszorpció a sebesség meghatározó lépés.

c./ A felületi reakció.

A /44./, /46./, /47./, /49./, /50./, /51./ reakcióban egy-egy ún. szabad fázisból érkező molekula reagál a katalizátor felületén karboniumion formájában adszorbeált molekulával. Ezek közül csupán /44./-t vizsgálhatjuk a polimerizáció egészétől elkülönítve. A /44./ részfolyamatot a következő módon és az alábbi feltételek mellett választottuk el a polimerizáció többi lépésétől:

Az ún. aktív helyek buténnal igen gyorsan feltöltődnek,

amint erről pl. a 24.07., vagy 24.01. isomerizációs kísér-
letek alapján is meggyőződhetünk /hivatkozva a 44. oldalra
a 11.2./ c./ pontban mondottakra/. A III. Táblázatból, amely-
ben a polimerizációs kísérleteket foglaltuk össze látnátuk,
hogy a be- és kilépő térfogatok sebességének különbözőségeit
legulább 15-20 perc elteltével kezdtük mérni. A betáplálás
sebességét már jóval előbb, néhány perc után beállítottuk
a kívánt állandó értékre /1. I. 2./-ban/.

Ha tehát a $W = x/t$ görbékét $t = 0$ időpontra extrapo-
láljuk, akkor ezt már olyan állapotban tesszük, mikor a ka-
talizátor telítve van aktívan adszorbeált buténnal, a betá-
plálás állandósult és a katalizátoron megindult az adszorbe-
ált polimer képződése, melynek első lépése a /44./ reakció.
Az adszorbeált buténnal a gázfázisú butén egyidejűen reagál
a katalizátor oszlop teljes hosszán; majd a betáplálás ho-
lyánál a képződött oktént a friss butén részben elűzi.
A gázfázisú oktén további rétegekben /47./ szerint adszorbe-
ált buténnal reagál, ill. az oszlop végén mint termék lép ki.
A gondolatmenetet a nagyobb molekulaszulú homológokra is te-
vélyezhetjük és így alakíthatjuk ki a stationárius állapotú
reaktor képét, melyben megfelelő polimerizációs fokkal jel-
lemzett szénák egymás után helyezkednek el /1.VI.1./a./ pont-
ban/ annak megfelelően, hogy a polimerizáció egy konzekutív
reakciónak. Hogy ezt elvégezzük, több órára van szükség, mert
az egyes lépések igen lassúak és ennek alapján feltételezhetük,
hogy a 0 időpontra végzett extrapolálás csak /44./ lejátszó-
dásra jellemző.

Ilyen körülmények között /44./ kinetikáját a következőképpen írhatjuk le: a katalizátor eszlop teljes hosszában a gásfázisú butén azonos $r/44./$ / $\frac{\text{mol}_b}{g_{\text{kat}} \cdot s}$ / sebességgel reagál az adszorbeált buténnel, mert mint mondtuk, a butén adszorpciója már befejeződött, a katalizátor egyöntetűen telített és a gásfázisban mindenütt butén van még csak jelen. Az $r/44./$ reakciósebesség ilyenkor csak a hőmérséklettől függő állandó. Különböző $B/g_v \cdot s$ betáplálás mellett a $t = 0$ -ban kapott P_0 polimerizációból a következőképpen határozható meg /44./ sebessége:

K g katalizátoron $K \cdot r/44./$ mól butén reagál /44./ szerint 1 s alatt. Állandó B betáplálás mellett P_0 kezdeti polimerizáció esetén $t = 0$ -ban a gázkilépés sebessége

$$B(1 - P_0) \frac{g_b}{s}$$

illetve mólokra átírva

$$v_{R0} = \frac{B}{56} \frac{\text{mol}_b}{s} \quad \dots/56./$$

$$v_{K1} = \frac{B}{56} (1 - P_0) \frac{\text{mol}_b}{s} \quad \dots/57./$$

A buténre feldalított anyagmennyiség

$$\frac{B}{56} = \frac{B}{56} (1 - P_0) + K \cdot r/44./ \quad \dots/58./$$

/58./ átrendezésével azt kapjuk, hogy

$$r/44./ = P_0 \frac{B}{56 \cdot K} \quad \dots/59./$$

vagyis a reakción $\frac{K}{B}$ — F koordináta rendszerben a

$$F_0 = F/44./ \cdot \frac{K}{B} \cdot 56$$

.../59./a./

összefüggés szerint egyenest kapunk, melynek iránytangense a keresett reakciósebesség és a butén molekulasúlyának szorzata.

100°-, 120°-, 150°-on meghatároztuk különböző $\frac{K}{B}$ -értékeknel a F_0 polimerizációt /22. ábra/. A legkisebb négyzetek módszerével kiszámítottuk azoknak az egyeneseknek legvalószínűbb iránytangenseit, melyeket a különböző hőmérsékleteken felvett pontokon át fektethetünk. A 22. ábrán a kérdéses egyeneseket is megrajcsoltuk, különböző hőmérsékleteken a kapott iránytangensekkel az $r/44./$ reakciósebességeket /59/a./ értelemben meghatároztuk és a VIII. Táblázat 2. oszlopában tüntettük fel. Bízok a módszerrel kapott F_0 értékek bizonytalan-sága nagy mind a kicsiny, mind pedig a nagy átalakulások tartományában; mértékét pontosan nem ismerjük, a megmutatható szórásoknak viszont meggyaraztatául szolgál.

A 3. oszlop megfelelő adataival egybevetve megállapíthatjuk, hogy a /44./ felületi reakció a kérdéses hőmérséklet intervallumon belül gyorsabb lehet, mint a stationárius polimerizáció kezdeti reakciója, s így ez sem sebességhatározó lépés. Irodalmi adatokból tudjuk, hogy a /46./, vagy /47./, ill. /49./, /50./ vagy /51./ reakciók közül valamelyik mindig legalább olyan gyors, mint /44./, tehát sem a dodecén képződése /46./, vagy /47./ szerint/, sem a hexadecén képződése

//49./, /50./, vagy /51./ szerint/ nem határozza meg a polimerizáció sebességét/50/.

Körülményeink között a /44./ felületi reakció sebessége egyszerűen arányos a sebességi állandóval

$$r_{/44./} = A \cdot k_{/44./} \quad \dots /50./$$

ahol A az arányossági tényező és

$k_{/44./}$ a /44./ reakció sebességi állandója,

mert ha

/a/ gázfázisú butén reagál a RINSAI mechanizmus szerint aktiváltan adszorbeált buténnel, akkor

$$r_{/44./} = k_{/44./} \left(p_b \cdot c_b - \frac{c_{C_8H_{16}}}{K_{/44./}} \right)$$

ahol p_b = a butén parciális nyomása, amely esetünkben 1 atm

c_b = az aktiváltan adszorbeált butén felületi koncentrációja, mol/ σ_{kat} , jelenleg valamilyen állandó érték, szám szerint A

$c_{C_8H_{16}}$ = az aktiváltan adszorbeált oktén felületi koncentrációja, mol oktén/ σ_{kat} , mely a polimerizációnak ebben a kezdeti állapotában 0

$K_{/44./}$ = a /44./ felületi reakció egyensúlyi állandója, 1/atm

s így $r_{/44./} = A \cdot k_{/44./}$

/b/ fizikailag adszorbeált butén reagál aktiváltan adszorbeált buténnel, akkor

$$r_{/44./} = k_{/44./} \left(c_{bf} \cdot c_b - \frac{c_{C_8H_{16}}}{K_{/44./}} \right)$$

amelyben a fizikailag adszorbeált bután felületi koncentrációja, c_{bf} valamilyen állandó érték, tehát

$$c_{bf} = 0 \text{ esetben}$$

$$T/44./ = A \cdot k / 44./$$

$$\text{ahol } A = c_{bf} \cdot c_b$$

Ha a reakciósebességek logaritmusait $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázoljuk /25. ábrán a 2. egyenes/, a /44./ felületi reakció látszólagos aktiválási energiáját meghatározhatjuk. A kapott 2,0 kcal/mol értékkel kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy az /60./ értelésben nem kizárólag a sebességi állandó hőmérséklet függéséből származik, hanem benne a esetleges változás is kifejezésre jut. Az /a/ mechanizmus mellett a 2,0 kcal/mol valóban a felületi reakció aktiválási energiája, mert akkor $k = c_{bf} \cdot c_b$ ez feltehetően bizonyos határig csakely mériáékben függ csak a hőmérséklettől /40,41/. /a/ mechanizmus esetén c_{bf} viszont a hőmérséklettel változik, értéke izotér körülmények között exponenciálisan függ a hőmérséklettől a differenciális adszorpció hőnek megfelelően, mely közhédes, exoterm fizikai adszorpciónál a /44./ reakció valódi aktiválási energiáját a számított értékre csökkentik. Ha /44./ /b/ szerint jeteródik le, a látszólagos aktiválási energia a valódinál mólónként néhány száz cal-val kisebb.

Megállapításinkat összegezve levezeghetjük, hogy a katalizátor felületén lejátszóó ámerizáció aktiválási ener-

gidja 2 /legfeljebb 3/ kcal/mól. A feltűnően kicsiny aktiválási energia arra mutat, hogy a folyamat energetikailag alig gátolt. Ez egyezéssel van a polimerizáció ionos mechanizmusával, amikor egy szénhidrogén molekula és egy karboniumion reagál. Ezzel a lényeges következtetéssel egészíthetjük még ki a /44./ reakcióval kapcsolatos vizsgálatainkat.

d./ A polimer termék deszorpciója.

A megelőző két pontban, a./-ban és b./-ben bemutatottuk, hogy a n-bután polimerizációjának első két lépését, az adszorpciót és a felületi reakciót a folyamat egészétől elkülönítve is vizsgálhatjuk. Kitűnt, hogy mindkettő gyorsabb, mint a teljes stacionárius polimerizáció, a sebességet meghatározó lépés tehát egyik sem lehet. Már kizárásos alapon is a deszorpciót kell ebben az igen összetett folyamatban a gátló lépésnek tekinteni. Ezt az elképzelést azonban néhány oldalról még alátámaszthatjuk.

Már az adszorbedt polimer mennyiségének meghatározásával kapcsolatban rámutattunk arra, hogy mind a fizikai, mind az aktivált adszorpció a molekulacsúlyal nő /1.II2/c./ pontban/, vagyis a polimer hosszabb ideig tartózkodik az adszorbedt fázisban, mint a bután, azonos felületi koncentrációk mellett a polimer deszorpciójánál a bután adszorpciója gyorsabb. Mivel az V. 4./ fejezetben kimutatjuk, hogy stacionárius állapotban a bután mellett a katalizátor aktív helyeinek nagy hányadát polimer foglalja el /1. XIII. táblázatban (4) bután a értékeket/, belátható, hogy ilyen körülmények kö-

előtt a polimer deszorpciójának sebessége jóval kisebb mint a butén adszorpciójé.

Egyes deszorpció esetében a katalizátoron a buténhez viszonyítva polimer csak igen kis koncentrációban lehetne jelen stacionárius körülmények között.

Az aktiváltan adszorbeált polimer/butén arányt a stacionaritás korlátain belül a butén adszorpciója és a felületi reakciók komplex egyensúlya határozza meg, amely a buténnel azonos nagyságrendű polimer koncentrációt szabhat meg a katalizátor felületén. Ha a felületen a polimer koncentrációja kimutathatatlanul kicsiny lenne, ez az egyensúly attól még fennállhatna, de már nem volna oly meggyőző bizonyíték magára az elő- egyensúly létezésére, azaz a deszorpció gátlására.

Megfontolásaink mindaddig helyesek, amíg a stacionárius polimerizáció sebessége kisebb, mint akár a butén adszorpciójé, akár a felületi reakcióé. A VIII. Táblázat adataiból látható, hogy a megadott körben a hőmérséklet emelésével a stacionárius polimerizáció kezdeti sebességénél /3. oszlopban/ a butén adszorpciójára jellemző izomerizáció /4. oszlopban/ még jobban gyorsul, míg a /44./, kis aktiválási energiájának megfelelően, kevésbé.

/44./ sebessége meghalja az adszorbeált oktén képződésének, a felületi reakciónak sebességét, míg a stacionárius polimerizáció kezdeti sebessége /21. ábrán az izotermák kezdeti iránytangense/ természetesen még csak a gázfázisban oktén képződésre jellemző. Ha ezeknek a sebességeknek logaritmusait

$\frac{1}{T}$ függvényében ábrázoljuk, könnyen meghatározhatjuk azt a hőmérsékletet, amelyen a felületi reakció még sebesség-meghatározó lehet /1. 23. ábrán/. 190° körül várható, hogy elérjük azt az állapotot, amikor az oxigén adszorpciója gyorsabb, mint a /44./ felületi reakció.

A 23. ábrán az 1. egyenes iránytangenséből aktiválási energiát nem határozhatunk meg, mert a kezdeti sebességek a polimerizáció bonyolult sémájából adódóan nemcsak egyenesen valamilyen sebességi állandóval arányosak, hanem más módon összefüggésben vannak különböző egyensúlyi állandókkal is. /Feltehetően az 1. egyenes felrajzolása is önkényes, mert valószínű, hogy nem is fektethetünk egyenest a kísérleti pontokhoz át./

Nagyobb hőmérsékleteken valószínűleg a butén adszorpciója is annyira csökken, hogy a polimerizáció sebessége is csökkenni kezd. Sajnos erre vonatkozó vizsgálatokat csak 1-buténnel végeztünk. A kísérletek eredményeit a 24. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy a hőmérséklet emelésével az 1-butén polimerizációja stationárius állapotban maximumon halad át. Magasabb hőmérsékleten a viszonyok egyre bonyolultabbakká válnak, értelmezésük egyre nehezebb lesz; ennek a bevezető tanulmánynak keretein belül behatóbban nem foglalkoztunk ezzel a kérdéssel.

A vizsgált hőmérséklet intervallumon belül a termékgt-lásos kinetika mellett szól meguknak a polimerizáció izo-ternáknak jellegzetes lefutása is /21. ábra/, amely eltér a szokásostól: az izotermák görbültebbek, viszonylag már kis

átalakulásnál vizott mértékben lecsökken a reakciósebes-
ség, noha termodinamikai számításokból tudjuk /1. a 3./ feje-
zetben/, hogy a polimerizáció elvben teljes átalakulásig
végbemehetne, a konverzió görbének a 100 %-os értéket kel-
lene aszimptotikusan megközelíteniük. Ezen a kvalitatív meg-
állapításon túl a sebesség változására nézve semmi közelebbit
nem mondhatunk, mert, mint már az a./ pontban említettük,
nem ismerjük a polimerizáció kinetikai egyenletét. Ennek
az egyenletnek felállításával kapcsolatos nehézségek fokezód-
nak, ha meggondoljuk, hogy különböző drámai sebességekhez
más módon borított felület tartozik /1. 17. ábrán és VI.
1./ a./-ban/, mely még az egy hossza mentén is változik
/1. 51. ábrán/. Ilyen formán nem is várható, hogy a folyama-
tot állandó együttartóju kinetikus kifejezéssel le lehessen
írni.

IV. A polimerizációval egyidejűen lejátszódó C_4 -reak- ciók tanulmányozása.

Már a Bevezetésben is említettük, hogy kísérleti körül-
ményeink között a polimerizáció mellett lejátszódik a n-bu-
tének izomerizálása, továbbá kis sebességgel hidrogénezése
is /1. VI. 2./ fejezetben/. Ebben a két utóbbi folyamatban
a termékek arányosságára változatlanul 4 marad, ezért a kö-
vetkezőkben ezeket egyszerűen csak C_4 -reakcióknak fogjuk ne-
vezni. Célszerűnek bizonyult a polimerizációtól történő
elkülönítésük, mert ezáltal formálisan jóval egyszerűbb ki-
netikai képet alakíthattunk ki.

Abban az esetben ugyanis, ha a polimerizációval együtt tekintünk a C_4 -reakciókat, sebességi egyenleteiket mindenkor a polimerizáció sebességi egyenletével együtt adhatnánk csak meg, hiszen minden reakcióban a butén a kiindulási komponens. Amennyiben a C_4 -reakciók kinetikai vizsgálatánál a polimerizáció egyelőre ismeretlen sebességi egyenletét /amely integrálva a 21. ábra konverziós isothermát adná/ is tekintetbe vennénk, minden bizonnyal igen nehézkes kezelhető összefüggésekhez jutnánk. A polimerizációt pedig egyszerűen nem hangfogolhatjuk el, mert mártéka igen szabottevő, amint pl. a 25. ábrán 100° -on ezt a polimerizáció és isomerizáció egyidejű lefutása is tanúsítja, vagy ha arra gondolunk, hogy a butén hidrogénezésénél a polimerizáció 2 nagyságrenddel gyorsabb /l. VI. 2./ b./ pontban/.

Ha a C_4 -reakciók oldaláról nézzük a viszonyokat, az látszik, hogy a polimerizáció révén a katalizátor ágyban helyről-helyre változik a butén tömegszélessége $[B^*]$ és parciális nyomása $[p_B]$ is. Kézenfekvő eljárásnak mutatkozik, hogy a C_4 -reakciók vizsgálatánál mindig csak a buténre nézve érvényes kontakt időt vegyük figyelembe és mindenkor a megfelelő parciális nyomásokkal számoljunk. Ily módon az általános sebességi egyenleteknél lényegesen egyszerűbb kifejezéseket kapunk, melyek a polimerizációtól függetlenül csak a C_4 -reakciókat jellemzik. Pl. az 1-butén isomerizációjának sebességét ebből a megfontolásokból kiindulva a

$$-\frac{dn_A^*}{dt \left(\frac{K}{B^*} \right)} = K_1 \left(p_A - \frac{p_B}{K_1} \right) - K_3 \left(p_C - \frac{p_A}{K_3} \right) \quad \dots/61./$$

egyenlettel adhatjuk meg.

ahol n_A^0 = az 1-bután mólszáma az áramló bután tömegegység-
sáton, mol_A/s_B

K = a katalizátor tömege, g_{kat}

B^0 = $B(1 - P)$, a bután aktuális tömegsebessége, g_B/s

P = polimerre átalakult bután hányada, = $\frac{n_{B0} - (n_A + n_B + n_C)}{n_{B0}}$

n_{B0} = bután mólszáma a betáplálás tömegegységében,
mol_B/s_{Bet}

A, B, C indexelés rendje az 1-butánra, cisz-2-butánra,
transz-2-butánra vonatkozik

k_1, k_3, K_1, K_3 = megfelelő sebességi állandó, illetve
egyensúlyi állandó

$d\left(\frac{K}{B^0}\right)$ fixikai értelme az, hogy csupán a bután kontakt
idejének változásával arányos, függetlenül attól, hogy az B,
vagy P megváltozása miatt következett-e be. Ennek eredményül
változik meg dn_A^0 -val az A komponens mólszáma a bután áramló
tömegegységében.

1./ A polimerizáció korrekcióba vétele a telítési idő kezdé-
tén, $t = 0$ -ban.

Kísérleti adatainkból extrapolálással $t = 0$ -ban a kuta-
latikus reaktor állapotának olyan képét alakíthatjuk ki, amely-
ben a viszonyokat jól tudjuk definiálni.

Feltételezzük, hogy maga a feltöltés /1. I. 2./ fejezet-
ben/ és a bután kemizakorporáció pillanatszerűen megtörténik.
Ezt követően már csak a polimer adszorbedődik és kezdetét
veszi a katalizátor fokozatos telítése /1. II. 2./ c./ pont-
ban/. Kérdés, hogyan értelmezzük ilyen körülmények között a

$t = 0$ -ra extrapolált izomerizációs kísérletek eredményeit.

Az izomerizáció vonatkozásában bizonyos fokig reális az a követelmény, hogy a katalizátor egy teljes hosszában a butén már ekkor adszorbeálva van, mert azokat a méréseket, melyekből a $t = 0$ -ban érvényes adatokra következtettünk, későbbi időpontokban végeztük, amikor a butén adszorpciója már régen befejeződött /1. 11. 2./ c./-ben/. Ugyanilyen megfontolás alapján úgy tekinthetjük, hogy $t = 0$ -ban már meghatározott sebességgel indul a butén betáplálása. Ilyen körülmények között a reaktorból kilépő legelső, infinitézimális vastagságú butén réteg átszététele elvileg azonos kell, hogy legyen a betáplálás átszétételével /25. szemléltető ábrán a-pont/. Mivel a további rétegek rendre hosszabb ideig tartózkodnak a reaktorban, az izomerizáció mértéke is rendre nagyobb /b-görbe szatess/. Végül az a réteg is kilép a reaktorból, amely a telítési idő t kezdetén a reaktor belépési helyén volt /c-idő elteltével, mely izomerizációs kísérleteinknél néhány másodperctől 2 percig tarthatott/. Tovább a telítési idő folyamán az izomerizációs konverzió csökken /a d-görbe szatessnak megfelelően, amelyet kísérleteinkben is kimértünk/.

A csökkenést egyrészt az időközben keletkező adszorbeált polimer képződési sebességének csökkenése, tehát a butén áramlási sebességének növekedése, másrészt az aktív felület polimerrel való borítottságának növekedése okozza. Hatásuk valójában már a telítési idő kezdetétől monoton érvényesül, csak a rendszer természeténél fogva, mint az imént szemléltettük,

közvetlenül nem ábrázolható. Ha az izomerizációs görbét jel-
legének megfelelően a Q telítési időre extrapoláljuk /e men-
tén/ /1. 1. 3./ b./-ben/, megkapjuk azt az izomerizációs
átalakulást, mely polimerrel még nem borított katalizátoron
az adszorbeált polimer kezdeti képződési sebessége miatt
/111.4./c./-ben/ csökkent butén tömegsebesség esetén bekö-
vetkezik /f-pont/.

Az elmondottakból kitűnik, hogy a Q telítési időre
extrapolált izomerizációs átalakulások sebességi egyenletét
az aktuális butén tömegsebességekkel úgy adhatjuk meg, hogy
a Q telítési időben kapott butén polimerizációval, P_0 -val
/a 22. ábra görbéi szerint/ korrigálunk. Az előzőekben beveze-
tett /61./ általános egyenletben

$$B' = B (1 - P_0)$$

Elvileg előfordulhat, hogy $P_0 > 1$, és $\frac{B}{B'}$ negatívvá válik,
ami azt jelenti, hogy a reaktor visszacsúsz, vagyis kilépő
gárról $t = 0$ -ban még nem beszélhetünk. Szokásos módon vég-
zett kísérleteinknél /1. 1.2./ fejezetben/ ezt közvetlenül
igen lassu betáplálás mellett sem észleltük, mert, mikor
már 10-20 perc elteltével márni kezdtünk, W -ben /2. ábra/
mindig volt kilépőgáz. Igaz, csak igen kis áramlási sebessé-
geket mérünk, emiatt a pontatlanság is elég nagy volt, úgy
hogy ezekből a W értékekből ilyenkor bizonytalan P_0 meghatá-
rozása /22. ábra/. /59/a./ értelmében viszont megvan a lehe-
tőség arra, hogy P_0 1-nél nagyobb legyen, és $t = 0$ -ban a
buténre vonatkoztatott kontakt idő határozatlanná váljék.

Tudjuk, hogy a telítési idő kezdetén polimer még nem deszorbedálott, így a gáz csak butént tartalmaz és ha az összes nyomást 1 atm-nak vesszük, továbbá a betáplálás tiszta butén $n_{bo}^0 = n_{bo}$, /61./-ben n_A^0 -t p_A -val a következő összefüggés értelmében helyettesítjük

$$p_A = x_A \cdot 1 = \frac{n_A^0}{n_A^0 + n_B^0 + n_C^0} = \frac{n_A^0}{n_{bo}^0}$$

ahol A, B, C rendre az 1-, cisz-2- és transz-2-buténre vonatkozik, és így

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{k_1}{n_{bo}^0} \left(p_A - \frac{p_B}{K_1} \right) - \frac{k_3}{n_{bo}^0} \left(p_C - \frac{p_A}{K_3} \right) \quad \dots/62./$$

Mivel a C_4 -reakciókban molárisvolumenvaltozással nem kell számolnunk, /62./-t molfraktusokra is változtatlanul átirhatjuk:

$$-\frac{dx_A}{dt} = \frac{k_1}{n_{bo}^0} \left(x_A - \frac{x_B}{K_1} \right) - \frac{k_3}{n_{bo}^0} \left(x_C - \frac{x_A}{K_3} \right) \quad \dots/63./$$

2./ A polimerizáció korrekcióba vétele a telítési idő befejeztével, stacionárius állapotban.

A butén-reakciók kinetikájának vizsgálatakor a másik szélső/égsé esetben a /61./ általános típusú egyenletben n_A^0 -t p_A -val kell kifejeznünk. A helyettesítéseket a következő megfontolások értelmében végeztük el:

1 g buténnal együtt áramlik p g polimer. P_∞ polimerizáció esetén

$$\frac{1}{1+p} = 1 - P_\infty$$

amiből az adódik, hogy

$$1 + p = \frac{1}{1 - P_{\infty}} \text{ g összes anyag áramlik.}$$

Ebben definíció szerint n_A^* mol az A komponens.

1 g betáplálásban, vagyis 1 g stacionárius anyagáramban az A komponens molaránya pedig

$$n_A = \frac{\frac{n_A^*}{1}}{1 - P_{\infty}} = n_A^* (1 - P_{\infty}) \text{ mol}_A / \text{g}_{\text{bet}} \quad \dots/64./$$

/64./-el azonos kifejezés határozza meg a másik két izomer molmennyiségét is:

$$n_B = n_B^* (1 - P_{\infty}) \quad \dots/65./$$

$$n_C = n_C^* (1 - P_{\infty}) \quad \dots/66./$$

Az egységnyi tömegű betáplálásban a P_{∞} polimerizáció eredményeképp képződött polimer molarányát a következő módon kapjuk meg:

A betáplálásban eredetileg volt

n_{bo} mol $\sqrt{\text{g}_{\text{bet}}}$; melynek definíció szerint P_{∞} hányadából

$P_{\infty} n_{bo}$ mol általankult butén $\sqrt{\text{g}_{\text{bet}}}$ polimer keletkezett.

Ha a polimerizáció során v mol buténből képződik 1 mol polimer

$$n_p = \frac{P_{\infty} n_{bo}}{v} \text{ mol}_p / \sqrt{\text{g}_{\text{bet}}} \quad \dots/67./$$

Mielőtt a /67./ egyenletet a továbbiakban felhasználnánk, feltételezzük, hogy a v entálpiometriai szám mindhárom n-butén izomerre azonos és a polimerizáció révén nem áll elő

arány eltolódás az egyes izomerek között /hallgatólagosan már ezzel a feltevéssel élünk az 1./ fejezetben is/.

Amikor, hogy ismernénk az egyes butén izomerek polimerizációjának kinetikáját, ezt az egyszerűsítést ezzel is indokolhatjuk, hogy P_{∞} -nek viszonylag már kis értékeknél tekintélyes az izomerizáció, s így már ezért sem tudnánk konollyan megnevezni a kialakult izomer arányt.

Az A komponens parciális nyomása a /64./, /65./, /66./, /67./ kifejezések helyettesítésével 1 atm összes nyomás esetén:

$$P_A = \frac{n_A}{\sum_1 n_1} \cdot 1 = \frac{n_A^* (1 - P_{\infty})}{(n_A^* + n_B^* + n_C^*) (1 - P_{\infty}) + \frac{n_{bo} P_{\infty}}{\nu}}$$

Tiszta butén betáplálása alkalmával

$$n_A^* + n_B^* + n_C^* = n_{bo} \cdot$$

ami egy meghatározott számérték: mol ^{isopropen-butén} /^{isopropen} butén egy

$$n_A^* = \frac{n_{bo} \left(1 - P_{\infty} + \frac{P_{\infty}}{\nu} \right)}{1 - P_{\infty}} P_A$$

/61./-be helyettesítve azt kapjuk, hogy

$$- n_{bo} \frac{d \left(\frac{1 - P_{\infty} + \frac{P_{\infty}}{\nu}}{1 - P_{\infty}} P_A \right)}{d \left(\frac{K}{B [1 - P_{\infty}]} \right)} = k_1 \left(P_A - \frac{P_B}{K_1} \right) - k_3 \left(P_C - \frac{P_A}{K_3} \right) \dots /68./$$

A baloldalon levő bonyolult differenciál hányados a C_4 -reakciónál a

$$- \frac{dP_A}{d \left(\frac{K}{B \left[1 - P_{\infty} + \frac{P_{\infty}}{\nu} \right]} \right)}$$

egyszerűbb differenciál hányadossal helyettesíthető. Az el-
követett hiba minden esetben kisebb a kísérleti hibáknál.
Igy /68./ isomerizációs sebességi egyenlet a következő alak-
ban adható meg:

$$-\frac{dp_A}{d\left(\frac{K}{B^{1/\gamma}}\right)} = \frac{k_1}{n_{bo}} \left(p_A - \frac{p_B}{K_1} \right) - \frac{k_3}{n_{bo}} \left(p_C - \frac{p_A}{K_3} \right) \quad \dots/69./$$

ahol $B^{1/\gamma} = B \left(1 - P_\infty + \frac{P_\infty}{\gamma} \right) =$ korrigált tömegsebesség,
Eset.korr/a

P_∞ = a után polimerre átalakult hányada, melyet a kár-
dées $\frac{K}{B}$ értéknél a 21. ábra kiegyenlített görbé-
ből határozzuk meg.

Mivel a C_4 -reakciók elsőrendűek, az isomerizációra leve-
zetett /69./ egyenletben a parciális nyomások helyett egyene-
rűen az elemzésekből adódó gázösszetételüket is írhatjuk:

$$-\frac{dX_A}{d\left(\frac{K}{B^{1/\gamma}}\right)} = \frac{k_1}{n_{bo}} \left(X_A - \frac{X_B}{K_1} \right) - \frac{k_3}{n_{bo}} \left(X_C - \frac{X_A}{K_3} \right) \quad \dots/70./$$

A $B^{1/\gamma}$ kifejezésében szereplő γ számértékét a polimer
átlagos molekulatömegének ismeretében /l. a VI. táblázat 12.
sorában/ β -nak vehetjük. Az elkövetett hiba nem túl nagy,
mert ha isomerizációs kísérleteinkben a γ értéke 2, illetve 4
lenne, az $\frac{K}{B^{1/\gamma}}$ -ben $B_\infty = 0,05$ -nél csak $\pm 1\%$, $B_\infty = 0,20$ -nál
pedig $\pm 3\%$ eltérést okozna.

Vinnyáljuk meg a /69./ és /70./ egyenletben szereplő
 $\frac{K}{B}$ és $\frac{K}{B^{1/\gamma}}$ független változót ill. B' -t és $B'^{1/\gamma}$ -t néhány
számszerűsítés esetében:

/a/ ha nincs polimerizáció $P = 0$; $B'' = B' = B$

/b/ ha 1 mól butén 1 mól terméké alakul át P -mértékben,

$\nu = 1$, $0 < P < 1$; $B'' = B$, de

$B' \neq B$, mert ott a termék a leve-

zetés szerint nincs jelen a gázfázisban, a butén
anyagáram a katalizátor ágy mentén folyamatosan csök-
ken és végül

/c/ ha $\nu = \infty$ /gyakorlatilag $\gg 10$ /; $B'' = B'$, mert a ter-
mék parciális nyomása elhanyagolható a gázfázisban,
olyan mintha jelen sem volna.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a C_4 -reakciónál
a telítési idő kezdetén a kontakt idővel arányos paramétert
 $\frac{K}{B'}$, a telítés befejezte után $\frac{K}{B'\nu}$ független változóval
adhatjuk meg. Az anyagmérleg jellegű kinetikai összefüggése-
ket pedig ugyanugy kezelhetjük, mintha nem is játszódna le
polimerizáció. A polimerizáció természetesen mélyrehatóbb
váltorást eredményez a katalízis folyamán, amit mind az iso-
merizációnál, mind a butén a hidrogénezésekor esetenként
figyelembe kell, hogy vegyünk. Erre azonban csak a fentiek
előrebocsátása után kerülhet sor.

V. A n-butének átizomerizálódása.

A három n-butén izomer, az 1-butén, cisz-2-butén és
transz-2-butén egymásba történő átalakulásának kinetikáját
tanulmányoztuk 1-buténből kiindulva. Célnk az volt elsősor-
ban, hogy a n-butén izomerizációjának kinetikai törvényszer-
vényeit megállapítsuk, mert erre általában nem fordítottak

szekei figyelmet /52, 76, 77, 78/, csupan 200° - 300° között az 1-bután 2-butáné történő átalakulásának egyezési elsőrendű kinetikáját érték meg /79/, az átlalunk vizsgálát alacsony hőmérsékleteken / 70° és 150° között/ egyébként az kinetikai, az egyensúlyi méréseket nem végeztek /54/. A sebességi egyenlet ismeretében a pórusdiffúzió szerepére is rámutatunk, melyet az izomerizációval kapcsolatban részletesebben megvizsgálunk. Végzetül pedig a várható mikrokinetika néhány jellemző vonását igyekszünk kiemelni.

1./ A termodinamikai egyensúlyok meghatározása.

A n-butáné izomerizációja egyensúlyra vezet: az egyes izomerek kommensurábilis koncentrációban vannak jelen egyensúly esetén. Az izomerizációs kinetika tanulmányozásához tehát pontos termodinamikai egyensúlyi adatokra van szükség, melyekkel a konverziós végértékeket meghatározhatjuk. Mivel mind a három izomerre az irodalomban nem találunk közvetlen mérések alapján kapott megbízható értékeket a kívánt hőmérsékleteken /80-83/, 1. a 27. ábrán/, azokat saját méréseink alapján kellett meghatároznunk.

A n-butáné katalitikus átalakítása során zömben 1-butáné tartalmazó betáplálás esetén egy adott hőmérsékleten azonos összetételű n-butáné végzet kaptunk függetlenül attól, hogy egy kritikus betáplálási sebesség alatt mekkora volt a betáplálási sebesség, és hogy mennyi ideje telítettük már a katalizátort. Az így kialakult gázösszetétel az elemzési hibák miatt mutatott csupan szórását, és független volt a betáplált

gázkelety izomer arányától és az egridejűen fellépő polimerizáció mértékétől is. Ezeknek a szempontoknak figyelembe vételével csoportosítottuk az egyes összetétel értékeket. Mindazonon a hőmérsékleteken, ahol vizsgálatainkat végeztük, legalább tin ilyen elemzési adat áll rendelkezésünkre és ezek átlagolásával kapott értékeket tartalmazza a IX. Táblázat.

A IX. Táblázatban feltüntetett adatokat a 27. ábrán +-tel jelöltük. Egy ilyen kísérleti pontsoron át csak olyan átlagoló koncentráció görbét fektethetünk, mely a szigorúan érvényes termodinamikai összefüggéseknek megfelel. A kísérleti pontoknak, ilyen ún. termodinamikai átlagolását legelőszérűbben úgy végezhetjük el, ha ezekből a kísérleti adatokból olyan értékeket számítunk, hogy azokat valamilyen lineáris függvényvel leírhasuk. Számításainkhoz a $\Delta G^\circ = R/T$ függvényt választottuk, mely mint bebizonyítjuk valóban lineáris.

n./ Az egyensúlyi állandó meghatározása és a nyomás intervallum rögzítése.

Az egyensúlyi összetételek ismeretében az egyensúlyi állandókat meghatározhatjuk. A n-buténekre áll az, hogy a viszonylagos parciális nyomások és fugacitások azonosak, minthogy a fugacitási koeficiensek megfelelő hányadosait ICHH adatai alapján^{/84/} 0,1 atm-tól a mindenkori gőznyomásig, de legfeljebb 10 atm-ig 1-nek vehetjük $K_f = K_p$; továbbá, mivel az izomerizáció során nincs mólszámváltozás $K_p = K_x$, a gázösszetételből számított egyensúlyi állandó

nyomásfüggését az adott nyomásintervallumon belül el lehet hanyagolni. Így az egyensúlyi gázösszetételekkel a következő reakciókra:

1-butén \rightleftharpoons cisz-2-butén vagy egyszerűbb jelölésekkel $A \rightleftharpoons B$ 1
 cisz-2-butén \rightleftharpoons transz-2-butén " " $B \rightleftharpoons C$ 2

az egyensúlyi állandókat a következőképpen definiálhatjuk

$$K_1 = \frac{\bar{Y}_B}{\bar{Y}_A} \quad \text{és}$$

.../71./

$$K_2 = \frac{\bar{Y}_C}{\bar{Y}_B}$$

ahol \bar{Y} = móltört az egyensúlyi gázkeletben.

Azért választottuk 1 és 2 termodinamikai reakciósémát, hogy a kísérletileg legnagyobb viszonylagos hibával meghatározott \bar{Y}_A csak az egyik egyensúlyi állandóban forduljon elő.

b./ A $\Delta G = f/T$ meghatározása és a hőmérséklet intervallum rögzítése.

Különböző hőmérsékletekre meghatározott egyensúlyi állandókból a reakciók normál szabad entalpia változását a

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT}$$

.../72./

összefüggés alapján számítottuk. Mivel a n-butén izomerek empirikus fajhő függvényeinek megfelelő állandóiból képezett különbségek olyan kicsik, hogy az általuk okozott korrekciót 0° és 200° között el lehet hanyagolni /85/ $\Delta H^0 = \text{konst.}$, $\Delta G^0 = \text{konst.}$, ezáltal a

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

.../73./

egyenlet ΔG° -re nézve T-ben lineáris. Így a kísérleti adatokból /71./ és /72./ alapján meghatározott ΔG° -ket a hőmérséklet függvényében ábrázolva egyenessel átlagolhattuk.

c./ Az eredmények értékelése.

Az irodalomban fellelhető termodinamikai adattáblázatok n-buténre vonatkozó értékei két közös eredetre vezethetők vissza: FITZER közleményeire /86/, ill. az American Petroleum Institute Research Project 44 at the National Bureau of Standards adataira. Utóbbiakat vette át LANGE is /87/.

Az 1 és 2 reakcióra FITZER, valamint LANGE adataiból is meghatároztuk /73./ egyenlet szerint a $\Delta G^{\circ} = f/T$ függvényeket. Ezek, továbbá saját méréseinkből az előbbiekben említett átlagolással kapott függvények a következők:

1 reakcióra $\Delta G^{\circ} = - 1811 + 1,93 T$ /FITZER et al./

$$\Delta G^{\circ} = - 1640 + 1,58 T \text{ /LANGE/}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1769 + 1,86 T \text{ /kísérleti/}$$

2 reakcióra $\Delta G^{\circ} = - 972 + 0,69 T$ /FITZER et al./

$$\Delta G^{\circ} = - 1050 + 1,04 T \text{ /LANGE/}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 805 + 0,48 T \text{ /kísérleti/}$$

Mindenegyik függvény maximálisan 0° és 200° között érvényes. Sem FITZER, sem LANGE adatai nem közvetlenül az izomerizációs reakciókra vonatkoztak, hanem a megfelelő képződés hőkből és standard entrópiákból számított értékek, melyeket

kalorimetrikusan mért égéshők és fajhőfüggvények alapján határoztak meg. Figyelembe véve, hogy a 650 000 cal/mol-nyi égéshőt csak ± 40 cal/mol $\pm 0,006$ %-os/ pontossággal határozzák meg, a kapott egyensúlyi összetételekben már ± 4 relatív % hiba adódik. Éppen ezért a saját adatokat megbízhatóságnak lehet tekinteni, mivel azok közvetlen egyensúlyi mérésekből származnak.

A szabad entalpia függvényekből kiszámítottuk különböző hőmérsékleteken a megfelelő egyensúlyi állandók értékeit /X. Táblázat/, majd ezekből az átlagolt kísérleti egyensúlyi állandókból a megfelelő egyensúlyi összetételeket; ugyanezeket a számításokat végeztük el FITZER és LANGE adatai alapján is /XI. Táblázat/.

A különbözőképpen számított és mért egyensúlyi összetételeket a 27. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy az irodalmi értékek egymástól milyen nagy mértékben különböznek. Jól látható, hogy a saját adatokból kapott \bar{X}_A görbe konvex, \bar{X}_B konkáv; a kettőből adódó \bar{X}_C görbe enyhén S-alakú.

Ily módon nagy pontossággal határoztuk meg a kísérleti adatok alapján az egyensúlyi értékeket.

2./ Az izoterizációs kísérletek eredményei.

A gyakorlati részben /1./ mind magukat a kísérleteket, mind pedig azok értékelését, illetve a kísérleti adatokkal kapcsolatos számításokat már ismertettük. Kitérünk ebből, hogy az izoterizációs mértékét adott kontakt idő mellett két állapotban: a telítési idő /t/ /1. II. 2./ c./ pontban/

kezdetén és a telítés befejeztével $t = \infty$ -ben/ definiálhatjuk, s ezekkel adhatjuk meg az izomerizációs kísérletek eredményeit.

A IV.1./ fejezetben már vizoltunk egy képet a $t = 0$ -ban fennálló viszonyokat illetően /1.26.ábrán/ abból a célból, hogy tisztázzuk, miképpen kell figyelembe venni a polimerizáció hatását a butén aktuális tömegsebességének, ill. "kontakt idejének" meghatározásakor. $t = \infty$ -ben hasonló interpretálásra nem volt szükség, mivel az általánosan kialakult stacionárius állapotban a butén aktuális tömegsebessége egyszerűen adódott a megfelelő anyagmérlegekből.

Mielőtt ebben a két szélsőséges esetben, $t = 0$ -ban és $t = \infty$ -ben a számított izomerizációs kísérleti értékeket kinetikai tanulmányainkhoz felhasználnánk, a már körvonalazott elképzelést tovább kell finomítanunk és más oldalról is meg kell vizsgálnunk, hogy ezeket az eredményeket a katalitikus reaktornak milyen állapotából kiindulva kaptuk meg.

Ha magát az izomerizációt tekintjük csupán, tehát egy olyan katalitikus rendszeret, melyben kizárólag a n-butének egymásba történő átalakulása játszódik le /azaz a polimerizációt minden vonatkozásban kiiktatnók/, a stacionárius állapotot egy-két perc alatt elérnénk. Hasonló egyszerű reakciónál erre mutat a kísérleti tapasztalat. Mikor az első gázmintákat vesszük, már beállt az izomerizációra nézve a stacionárius állapot, amiben a fiktív esetben azt jelenti, hogy a reaktor egy adott helyén a koncentráció viszonyok

időben állandóak maradnak. A valóságban ekkor már elkezdődött a katalizátoron a polimer kemisorpciója és fizikai adszorpciója, mely idővel mind lassabbá és lassabbá válik, de még a kísérlet végén /4 óra múlva/ sem fejeződik be, és csak erre a körülményre vezethető vissza, hogy a katalizátor cszlop egy-egy adott pontjában időben változik a butén elegy összetétele, azaz az izomerizáció mértéke. A polimer ugyanis a katalizátor aktív felületének rendre nagyobb hányadát foglalja el a butén részvesztésének rovására, és a feltöltődés eredményeképp csökkenti le mindjobbban a katalizátor pórusait, ezáltal megnöveli az izomerizációval szemben a diffúziós gátolást /cincszekkel a kérdésekkel részletesebben fogunk foglalkozni ennek a résznek 3./ és 4./ fejezetében/.

Miően az un. izomerizációs fáradási görbékből a két végértéket meghatározzuk, azt tesszük csupán, hogy a katalizátor sérus és polimerrel stacionáriusan telített állapotában rögzítjük a stacionárius izomerizáció mértékét, ami a katalitikus reaktorokra vonatkozó

$$r_{OK} = -B \cdot \frac{dn}{dt}$$

.../74./

/ahol r = reakciósebesség, $\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$

K = a katalizátor tömege, g

B = a betáplálás sebessége, g/s

n = mólszám az áramló anyag tömegegységében, mol/g/

alap differenciál egyenlet alkalmazhatóságának feltétele

/1.a IV. Táblázat adatai alapján a 20.-35., ill. a 42.-48.

órában/.

Már többször felhívtuk a figyelmet arra, hogy az extrapolálásokat a t -ben felvett görbék jellegének megfelelően végeztük el; ez azt jelenti, hogy a mérés alatt lejátszódó változások hatását figyelembe vettük anélkül, hogy azok természetét közelebbről ismernénk. Ha eljárásunk helyes, abban az esetben a későbbi, pl. $t = 1$ órán túl vett minták összetételi értékeivel meghatározott görbét $t = 0$ -ra extrapolálva, úgy kapjuk meg a "fáradási" görbének kezdeti szakaszát, hogy azon elhelyeskedjenek az első kísérleti pontok, az első elemzési adatok. Legmeggyőzőbbek erre vonatkozólag nagy áramlási sebességgel végzett kísérleteink /IV/c. Táblázatban 24.07., IV./c. Táblázatban 24.01. sz. kísérlet/. Ilyenkor ugyanis a kísérlet beindítása után igen rövid időn belül mintát vehettünk /ahogyan azt már az I. 3./ b./ pontban taglaltuk/. Kitűnt, hogy az első elemzési értékek ugyanarra a görbére esnek, melyet a későbbi mérésekből történő extrapolálás is meghatározott. Mindemellett az extrapolálásnál fennálltak hibalehetőségek; ezek viszont csak az extrapolálás technikájából és nem elvi okokból adódhattak, mert a kapott értékek olyan összefüggéseket mutatnak, amelyek kizárják annak lehetőségét, hogy a módszer elvileg hibás legyen.

A kísérletsorozatokat kétféle szemcseméretű katalizátoron végeztük: az egyik az eredeti gömbalaku katalizátor, melynek szemcséátmérője 3-5 mm közé esett, a másikat ennek aprításával nyertük úgy, hogy a szuszpenzióból a 0,10-0,32 mm-es frakciót elkülönítettük. A következőkben ezeket "nagy szemű" /n/ és "aprított" /a/ katalizátornak fogjuk nevezni.

3./ A telítési idő kezdetén kapott kísérleti eredmények értékelése.

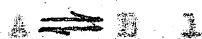
$t = 0$ -ban stacionárius izomerizációs értékeket kapunk, melyekkel kapcsolatban kiegészítésül meg kell, hogy jegyezzük a következőket:

Katalitikus reaktorunknak abban az állapotában érvényesek, melyben az adszorbeált fázisban is és a gásfázisban is még csak butén van jelen. A butángáz áramlása pedig éppen elkezdődött, és kontakt idejétől függően a kölcsönös kicsérélődés miatt izomerizált terésekkel elegyedik úgy, hogy összehasonlítása helyről-helyre a stacionárius izomerizációnak feleljen meg. A butén gáz elegy áramlási sebessége csökken, mert ezalatt a butén egy része felületen adszorbeált polimerként visszamarad, amit a /63./-ban figyelembe vettünk. Közben a n -butén elegy parciális nyomása változatlanul 1 atm.

A katalizátor az izomerizációra nézve ilyenkor kifejti teljes aktivitását, mert a stacionárius izomerizációs értékek $t = 0$ -ban polimerrel borítatlan katalizátorra vonatkoznak. Ilyen eredményre jutunk, ha következetesen meggondoljuk, hogy a kísérleti adatokból 0 időpontra történő extrapolálással kapott izomerizációs értékeket milyen körülmények között kell értelmeznünk. Elképzelésünk az extrapolációból adódóan természetesen tartalmaz bizonyos egyszerűsítéseket. Ezek a kezdeti értékek azonban mindenesetre jellemzőek a telített reakcióra, mert kizártuk a polimerizációt a katalízisből is, nemcsak a kinetikából /vsm. a IV.résben/.

a./ Az isomerizáció kinetikája.

A 28.-35. ábrán láthatjuk a kísérletileg meghatározott értékeket. Közvetlen rátekintésre is azembetűnik, hogy 1-buténből kiindulva a képződött cisz-2-butén konverziós izotermája maximumon halad át. Mint ismeretes ez annak a jele, hogy a cisz-2-butén az isomerizáció során mint közbulató termék szerepel. Isomerizációs reakciósémánkban /1.86. old./ tehát valóban kell számolni az

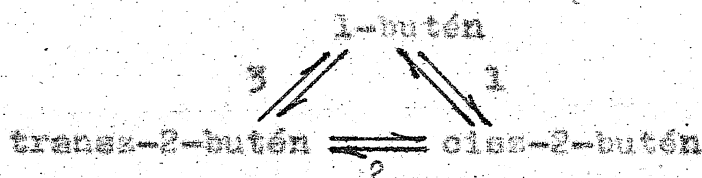


.../75./

átalakulásokkal, vagyis egy konsekutív reakciósorral. Az a körülmény azonban, hogy a cisz-izomer koncentrációja, X_B a $\frac{X}{H}$ függvényében mindenkor maximumot mutat, még nem zárja ki az



reakciót, azaz a nyílt reakciósor sémájának ún. rövidre ábrázolt, egy háromszög Δ reakció kialakulását, melyet



.../76./

képpel jellemezhetünk, ahol 1,2,3 az egyes lépésekre vonatkozó indexelés, pozitív előjellel a külső nyílazás értelmében.

Ha feltételezzük, hogy a /76./ Δ sémában az egyes lépések előrendűek, az isomerizáció kinetikus görbéit elektronikus analóg számológéppel leírhatjuk. Ebből a tájékozódó

jelleget a diszkusszióból pedig kitűnt, hogy a 3 lépés sebességi állandója már jól összehasonlítható lehet a 2-ával és az 1-ével, amikor az X_2 izoterma még mindig maximumot mutat.

Kvalitatív vizsgálataink után kezdtük el ezt a kérdést behatóbban tanulmányozni.

A Bevezetésben láttuk, hogy a szénhidrogén reakciók, amiket vizsgálunk, karboniumionokon keresztül játszódnak le és tudjuk, hogy az izomerizáció ezeknek a karboniumionoknak intramolekulás átrendeződése /14,15/, tehát /75./ séma egyetlen lépésében sem kell két, vagy több molekula kölcsönhatásával számolni. Ilyen esetben reális az a feltételezés, hogy a sebességet egyszerűen elsőrendű kinetikával helyesen meghatározhatjuk anélkül, hogy a tényleges mechanizmust, ill. az erre felállított sebességi egyenletet ismerhénk. Viszont éppen emiatt nem szükséges, hogy a kapott kinetikai egyenletekkel változatlanul helyesen leírassuk a reakciót, ha a körülményeket /nyomást, hőmérsékletet, ^{összetételt} koncentrációt/ megváltoztatjuk. Ha elsőrendű kinetikával a valóságnak megfelelően adjuk meg az egyes lépések sebességét, úgy megfelelő összehasonlással a reakció sémára is felállíthatjuk a sebességi egyenletet és ezen az alapon a kétféle reakció séma [/75./, ill. /76./] helyességét eldönthetjük. 1 és 2 reakcióra, ill. a /76./ sémára /63./ alapján ezek a következők:

/a/ konzekutív izomerizáció esetére:

$$-\frac{dx_A}{d\left(\frac{K}{B^v}\right)} = \frac{k_1}{n_{bo}} \left(x_A - \frac{x_B}{K_1} \right)$$

$$\frac{dx_B}{d\left(\frac{K}{B^v}\right)} = \frac{k_1}{n_{bo}} \left(x_A - \frac{x_B}{K_1} \right) - \frac{k_2}{n_{bo}} \left(x_B - \frac{x_C}{K_2} \right)$$

.../77./

/b/ Δ reakcióséma esetén:

$$-\frac{dx_A}{d\left(\frac{K}{B^v}\right)} = \frac{k_1}{n_{bo}} \left(x_A - \frac{x_B}{K_1} \right) - \frac{k_3}{n_{bo}} \left(x_C - \frac{x_A}{K_3} \right)$$

.../78/1./

$$\frac{dx_B}{d\left(\frac{K}{B^v}\right)} = \frac{k_1}{n_{bo}} \left(x_A - \frac{x_B}{K_1} \right) - \frac{k_2}{n_{bo}} \left(x_B - \frac{x_C}{K_2} \right)$$

.../78/2./

Adott körülmények között

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

.../79./

/79./ felhasználásával /77./, ill. /78./ egyenletrendszert a következő egyszerűsített formában írhatjuk:

$$\frac{dx_A}{d\left(\frac{K}{B^v}\right)} + a_1 x_A + a_2 x_B = a_3$$

.../80./

$$\frac{dx_B}{d\left(\frac{K}{B^v}\right)} + b_1 x_A + b_2 x_B = b_3$$

ahol /a/ esetben
$$a_1 = \frac{k_1}{n_{bo}} + \frac{k_1}{K_1 n_{bo}}$$

$$a_2 = \frac{k_1}{K_1 n_{bo}}$$

$$a_3 = \frac{k_1}{K_1 n_{bo}}$$

$$b_1 = \frac{k_2}{n_{bo}}$$

$$b_2 = \frac{k_2}{n_{bo}} + \frac{k_2}{K_2 n_{bo}}$$

$$b_3 = \frac{k_2}{n_{bo}}$$

és /b/ esetben
$$a_1 = \frac{k_1}{n_{bo}} + \frac{k_3}{n_{bo}} + \frac{k_3}{K_3 n_{bo}}$$

$$a_2 = \frac{k_3}{n_{bo}} - \frac{k_1}{K_1 n_{bo}}$$

$$a_3 = \frac{k_3}{n_{bo}}$$

$$b_1 = \frac{k_2}{K_2 n_{bo}} - \frac{k_1}{n_{bo}}$$

$$b_2 = \frac{k_1}{K_1 n_{bo}} + \frac{k_2}{n_{bo}} + \frac{k_2}{K_2 n_{bo}}$$

$$b_3 = \frac{k_2}{K_2 n_{bo}}$$

Lényegében az a kétféle helyettesítési lehetőség az alapja DE BORK és VAL BBN BORG felismerésének, miszerint a háromszög reakció bevezetésével bizonyos esetekben reális sebességi állandókat lehet kapni, míg egyszerű konzekutív reakciókért feltételezve, a kapott sebességi állandók irreálisan nagyok, melyekkel is jól lehet írni a kísérleti eredményeket /88/.

/80./ két egyenletből álló lineáris inhomogén differenciál egyenletrendszer megoldása

$\frac{K}{B^2} = 0$, $X_A = X_{A0}$, $X_B = X_{B0}$ kezdeti feltétellel

$$X_A = \bar{X}_A + \frac{\varphi_2(X_{A0} - \bar{X}_A) - (X_{B0} - \bar{X}_B)}{\varphi_2 - \varphi_1} e^{\lambda_1 \frac{K}{B^2}} - \frac{\varphi_1(X_{A0} - \bar{X}_A) - (X_{B0} - \bar{X}_B)}{\varphi_2 - \varphi_1} e^{\lambda_2 \frac{K}{B^2}}$$

$$X_B = \bar{X}_B + \frac{\varphi_1}{\varphi_2 - \varphi_1} \left[\varphi_2(X_{A0} - \bar{X}_A) - (X_{B0} - \bar{X}_B) \right] e^{\lambda_1 \frac{K}{B^2}} - \frac{\varphi_2}{\varphi_2 - \varphi_1} \left[\varphi_1(X_{A0} - \bar{X}_A) - (X_{B0} - \bar{X}_B) \right] e^{\lambda_2 \frac{K}{B^2}}$$

.../81./

$$\text{ahol } \varphi_1 = \frac{b_1}{\left(\frac{a_1 - b_2}{2}\right)^2 - \sqrt{\left(\frac{a_1 - b_2}{2}\right)^2 + a_2 b_1}}$$

$$\varphi_2 = \frac{b_1}{\left(\frac{a_1 - b_2}{2}\right)^2 + \sqrt{\left(\frac{a_1 - b_2}{2}\right)^2 + a_2 b_1}}$$

$$\lambda_1 = -\left(\frac{a_1 + b_2}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{a_1 - b_2}{2}\right)^2 + a_2 b_1}$$

$$\lambda_2 = -\left(\frac{a_1 + b_2}{2}\right) - \sqrt{\left(\frac{a_1 - b_2}{2}\right)^2 + a_2 b_1}$$

A kísérletileg kapott összetartozó $\frac{K}{B^2} - X$ értékpárok-
ból /81./ egyenletek alapján nem lehet a φ_1 -, φ_2 -, λ_1 -, λ_2 -t
egy meghatározni, hogy az így nyert a, ill. b konstansokkal
/a/ és /b/ esetre kiszámíthatassuk a sebességi állandók értékeit
és azok realitását mérlegelve előtéríthessük, hogy az /a/, ill.
/b/ eset áll-e fenn, azaz a /75./, vagy a /76./ séma a helyes.

Sajnos a kísérleti adatoknak akkora a száma, hogy a kérdést ezzel a módszerrel nem lehet eldönteni.

Nem tudjuk ugyanis, hogy a valódi izotermák pontosan hogyan futnak, miképpen átlagolják a mérési pontokat. Éppen a helyes kinetikai összefüggésekkel kellene ezeket meghatározni. Roppant fáradságos numerikus közelítések helyett, melyeket /a/ és /b/ változatra egyaránt el kellett volna végeznünk különböző sebességi állapotok feltételezésével, a legjobban közelítő konverziós izotermákat hidrintegrátorral kaptuk meg/89/.

Az izomerizáció hidrodinamikai analógját mind konzekutív, mind Δ esetben elkészítettük. A készülék három különböző β -s osztott csőből állt, melyeket szabályozható feltételekkel kötöttünk össze /36. ábra/. Egy ilyen rendszer tökéletesen modellezi az izomerizációt, mert pl. az A-csőben levő folyadék kifolyási sebessége a 36. ábrán feltüntetett állapotban:

$$-\frac{dV_A}{dt} = \varphi_1(h_A - h_B) - \varphi_3(h_C - h_A) \quad \dots/82./$$

$$V_A + V_B + V_C = \text{konst}$$

V = folyadékterfogat valamely csőben

h = folyadékoszlop magassága valamely csőben

φ = a cső átvezető képessége

$$h_A = \frac{V_A}{a_A}, \quad h_B = \frac{V_B}{a_B}, \quad h_C = \frac{V_C}{a_C}$$

a = csőkeresztmetszet

Ezeket a h-ket /82./-be helyettesítve

$$-\frac{dv_A}{d\tau} = \frac{\vartheta_1}{a_A} \left(v_A - \frac{v_B}{\left[\frac{a_B}{a_A} \right]} \right) - \frac{\vartheta_3}{a_C} \left(v_C - \frac{v_A}{\left[\frac{a_A}{a_C} \right]} \right) \quad \dots/83./$$

/78/1./ és /83./ egyenletet egybevetve látható, hogy azok matematikailag analógok, azaz adott analógiai kritériumok teljesülése esetén /adott a-értékeknel alkalmas ϑ -k megválasztásával/ létezik egy állandó transzformációs faktor mind az abszcisszára, mind az ordinátára, mellyel a kísérleti $X = X/\frac{K}{B}$ görbék a hidointegrátoros mérések $V = V/\tau$ görbéivel fedésbe hozhatók. A relatív folyadéktérfogatok bevezetésével,

$$X_V = \frac{V_A}{V_A + V_B + V_C} ; X_{V_B} = \frac{V_B}{V_A + V_B + V_C} ; X_{V_C} = \frac{V_C}{V_A + V_B + V_C}$$

az ordinátára vonatkozó transzformációs faktor mindenkor 1 /ugyanis $\sum V = \text{konst}/$, míg

$$\tau = f \cdot \frac{K}{B} \quad \dots/84./$$

f = abszcissza transzformáció.

Az analógia kritériuma /78/1./, /83./, /84./ alapján az, hogy

$$\frac{k_1}{n_{bo}} = f \frac{\vartheta_1}{a_A} ; \frac{k_2}{n_{bo}} = f \frac{\vartheta_3}{a_C} \quad \dots/85./$$

legyen.

/78/1./ és /83./ egybevetéséből látható, hogy

$$K_1 = \frac{a_B}{a_A} ; K_3 = \frac{a_A}{a_C}$$

Hasonló kifejezések érvényesek a másik két reakcióra is.

A levezetett összefüggéseket a következőképpen foglalhatjuk össze:

A 35. ábrán az egyes csövek az egyes izomereknek feleltek meg, a bennük levő relatív folyadékmennyiség $/x/$ pedig azok koncentrációjával $/K/$ volt azonos. A folyamat hajtóerejét a csövek közötti folyadékszint különbség biztosította, egyensúlyban ezek a szintek kiegyenlítődték és megfelelően választott csőkeresztmetszetek mellett az egyes csövekben levő folyadékmennyiségek aránya mindig olyan volt, hogy az a vizsgált mérési hőmérsékleten a gázfázisú termodinamikusan egyensúlyi állapotnak feleljen meg. A vízszintes keresztmetszetet egyszerűen az egyes csövek megfelelő döntésével lehetett a kívánt értékre beállítani.

Különböző szelepfajtások $/8/$ és transzformációs faktorkok $/f/$ megválasztásával tehát gyorsan meghatározhattunk izomerizációs görbéket, amit mind az előbb említett $/a/$, mind a $/b/$ esetre el is végeztünk. A kísérleti pontokhoz legjobban simuló transzformált görbéket tüntettük fel a 28.-35. ábrán. Ezekhez hozzáfűzzük még azt az analóg számítástechnikai tapasztalatot, hogy előzetes mindössze néhány pont helyes beképezése, mert egyrészt a görbék végértékei $\frac{K}{B} = 0$ -nál és ∞ -nál adóttak, másrészt a kérdéses háromkomponensű rendszer kinetikája számos belső kötöttséget is meghatároz, ami pl. azt jelenti, hogy adott $\frac{K}{B}$ -nél két független összetétel már rögzíti a sebességi állandók bizonyos

arányát, két adatpár pedig már számcsere értékeket is meghatározta. /85./ alapján adódó sebességi állandókat kiszámítottuk és különböző hőmérsékleteken a kétféle szimultaneus katalizátorra a XII. Táblázat 2,3,4. oszlopában tüntettük fel.

A hidointegrátoros módszer ellenőrzésképpen megvizsgáltuk, hogy a kapott sebességi állandókat a /81./ egyenletbe helyettesítve milyen pontossággal kapjuk vissza az analóg görbéket. Az egyezés a mérési adatok pontosságához képest igen jó volt: gázkoncentrációban az eltérés maximálisan 2 absz. %-nak adódott.

Látszik, hogy 3 lépés sebessége számottevő, különösen ha a k_{-3} értékeket tekintjük /XII. Táblázat 5. oszlopában/, mely az 1-buten transz-2-buténre történő közvetlen átalakulásnak sebességére jellemző. Beigazoltuk ilyen módon azt, hogy a n-buten izomerizációja elsőrendű kinetikával leírható és megállapítottuk, hogy ez az izomerizáció háromszögreakció.

Közvetlen bizonyítékaink is vannak erre nézve, mivel az 1-buten mind transz-, mind cisz-2-buténre egyidejűen átalakul /a cisz-2-buten konverziónak görbéinek maximuma a cisz \rightarrow transz-átalakulásra mindenképpen jellemző!/.

A Δ séma szerint mindkét 2-buten kezdeti képződési sebessége véges; ugyanis /76./-ból ha $X_A = 1,00$, $X_B = 0,00$, $X_C = 0,00$

$$-\frac{dX_A}{d\left(\frac{t}{\tau}\right)} = \frac{k_1}{n_{b0}} + \frac{k_3}{k_3 \cdot n_{b0}}$$

$$\frac{dX_B}{d\left(\frac{t}{\tau}\right)} = \frac{k_1}{n_{b0}}$$

.../86./

$$\text{tehát az anyagnérlegről } \frac{dx_0}{d\left(\frac{K}{B^*}\right)} = \frac{k_3}{k_3 n_{bo}} = \frac{k_{-3}}{n_{bo}}$$

Mivel az izomerizációs görbék kezdeti szakasza jó közelítéssel /a mérési hibákhoz belül/ egyenesnek tekinthető, ameddig $x_A > 0,70$, ugyanezen megfontolásból kiindulva felteleshetjük, hogy ezeknek az egyeneseknek iránytangense az a reakció sebessége, amit /86./ megad; így a konverziós izotermákat, viszonylag kis átalakulások tartományában, a következő egyenesek gyakorlatilag kielégítő pontossággal közelítik meg:

$$x_A \approx - \left(\frac{k_1}{n_{bo}} + \frac{k_{-3}}{n_{bo}} \right) \frac{K}{B^*} + x_{Ao}$$

$$x_B \approx \frac{k_1}{n_{bo}} \frac{K}{B^*} + x_{Bo}$$

.../87./

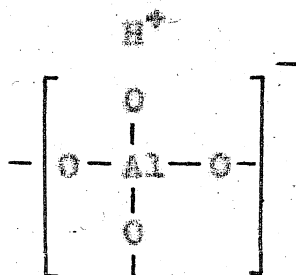
$$x_C \approx \frac{k_{-3}}{n_{bo}} \frac{K}{B^*} + x_{Co}$$

/o index a molfrtek kezdeti értékeire utal/

Annhoz, hogy ilyen kis átalakulások tartományában adott katalizátorral a kérdéses hőmérsékleteken mérhessünk, már olyan nagy betáplálási sebességgel kellett volna dolgoznunk, amit készülékünkben nem tudtunk biztosítani. Ezzel szemben, ha a katalizátort előzetesen nem saivatjuk le, a katalizátort "nedvesen" hagyjuk /amint ezt a VI. l. b./ pontban kifejtjük/, aktivitása kicsiny $\frac{K}{B^*} = \frac{K}{B}$, a alacsony hőmérsékleten /60°-on/ a szokásos kontakt idők mellett csekély mértékű lesz az átalakulás. A kísérleti pontokon át /87./ értelmében egyenest fektethetünk /37. ábra/. Mivel ebben az ábrázolásban sem a B, sem a C konverziós izoterma nem indul 0

iránytangenssel, /87./ alapján mind k_1 , mind k_{-3} értéke 0-nál nagyobb.

Hasonlóképpen az izomerizáció Δ sémáját bizonyítja az is, hogy az 1-butanol aktív alumíniumoxidon történő katalitikus dehidratálása után 350° -on az elsődlegesen képződött 1-butén közvetlenül átalakul cisz- és transz-2-butén-né. Az I.1./a./ pontban kifejtettük, hogy az izomerizáció valószínűleg ilyenkor is a katalizátor felület



szerkezet-elemein következik be ugyanúgy, mint alumínosilikátokon; vagyis a kinetika igazolásánál jogosan várhatjuk, hogy az izomerizációs reakciók lefutása is hasonló lesz.

Sajnos közvetlenül erre az izomerizációra nézve nem ismertük a butén kontakt idejét; feltételeztük, hogy /87./ az 1-butén izomerre érvényes, vagyis a termelt gáz 1-butén koncentrációja egy fiktív kontakt idő függvényében /87./-nek megfelelően egyenes mentén helyezkedik el /38. ábra/. X_{A0} -t 1,00-nak vettük, mert dehidratáláskor ez az elsődleges termék.

Ha már most az X_A -izoterma egy szigorúan 1,00-ból induló egyenes, akkor ezen az elemzésekben kapott X_A értékeket elhelyezve rögzíthetünk a termelt buténre egy-egy fiktív kontakt időt. Ugyanezen abscissza értékeknél rendre feltüntet-

tuk az egybetartozó X_B és X_C értékeket is. Mindkét pontsor egy-egy egyenest határozott meg, mégpedig igen pontosan, jelölül annak, hogy k_{-3} ilyenkor is nagyobb mint 0.

Azon túlmenően, hogy ezen a két példán keresztül a Δ adását közvetlenül is alátámasztottuk, még további következtetéseket is levonhatunk.

Ha a 1-butén kétirányú átalakulásának, mely cisz-, ill. transz-2-butént eredményez, sebességi állandóit k_1 -t és k_{-3} -at/ azonos körülmények között vetjük egybe, megállapíthatjuk, hogy azok aránya $\frac{k_1}{k_{-3}}$ / mindenkor 2 körüli érték /1. XII.Táblázat 6.oszlopában/.

Ha pedig figyelembe vesszük, hogy a meghatározott k értékek hibája igen nagy ± 10 relatív %/, a kérdéses hányadosra maga ez a 2-es érték mindenkor ki is adódhat. k_1 és k_{-3} helyes arányát 37. és 38. ábrán az X_B és az X_C izoterma egyenesek iránytangenseinek arányából is megkapjuk /87./ érvényessége esetén /1.a XII.Táblázat 6.oszlopának utolsó két sorában/.

Mivel a kiindulási komponens mindkét isomerizációs lépésre azonos, a létezőlagos sebességi állandók aránya egy párhuzamos reakció szelektivitását fejezi ki, mely független az 1-butén adszorpciójától és a makrokinetikai tényezők hatásától is /90/. Mint látható, a szelektivitás a körülmények rendszeres változtatásának ellenére állandó marad, hiszen 60°-on "nedves" katalizátoron /1. VI.1./ b./ pontban/ ugyanaz, mint 150°-on szokásos módon végzett kísérleteinkben /1.1.2./ fejezetben/, ill. 350°-on aktív alumíniumoxidon.

$\frac{k_1}{k_{-3}}$ arány kialakulása valószínűleg a felületi reakció termé-

szetéből fakad, mert ha a 2-butének deszorpciójára volna visszavezethető, úgy a szelektivitás csak akkor lehetne független mind a katalizátortól, mind a hőmérséklettől, ha a 2-butén két izomerjére nézve azonos volna a deszorpció aktíválási energiája.

Az elmondottakból következik, hogy aktív alumíniumoxidon is valószínűleg ugyanúgy játszódik le a reakció, ha csekélyebb mértékben is, mint alumínoszilikáton.

b./ A pórusdiffúzió szerepe az izomerizáció kinetikájában.

Amint ennek a fejezetnek elején említettük, kétféle szemcseszéretű katalizátoron végeztünk izomerizációs kísérleteket. Ha növekvő hőmérsékletek sorrendjében tekintjük az izomerizáció sebességét /1. XII. Táblázatban a megfelelő sebességi állandókat/, ill. az egyes konverziós isotermákat /28.-35. ábrán/, látszik, hogy az izomerizáció egyre gyorsul. A sebességnövekedés eredményeképpen 120° -on valamivel nagyobb az átalakulás az aprított katalizátoron, mint a nagyszeműn, 130° -on ez a különbség tovább nő, 150° -on pedig egészen nagy, jeléül annak, hogy az egyre gyorsabb reakció növekvő anyag-transzportját a nagyszemű katalizátorban hosszabb úton a diffúzió csak korlátozott mértékben tudja biztosítani, míg aprított szemcséken még kielégítően fedeni. 70° -, vagy akár 100° -on még nem érzékelhető ez a látványlagos különbség az aktivitásban.

Megkíséltük, hogy az izomerizáció Δ reakcióentalpiájának kinetikáját pórusdiffúziós gátlással kombinálva adjuk meg,

azaz a jelenséget szigorú matematikai összefüggésekkel értelmezzük. A kapott függvények igen bonyolult kifejezések, a kísérleti adatok értékelésére még nem látszanak alkalmasnak. A részeredményekből arra a fontos megállapításra jutottunk, hogy az izomerizáció sebességi egyenlete diffúziós gátlás esetén /50./ alakban változatlanul érvényes, a reakció lefutását /n/ helyettesítéssel ilyenkor is jól írjuk le /a diffúziós állandó csak a_3 -, ill. b_3 -ban jelenik meg/, tehát az izomerizációs isotermákat mindenkor helyesen tükrözik a hidreintegrátorral kapott analóg görbék; az elmondottakból még az is következik, hogy a sebességi állandók azonosan maradnak a teljes átalakulás folyamán és a reakciókat változatlanul elsőrendűnek tekinthetjük.

Szigorúan érvényes összefüggések hiányában a Δ izomerizációt olyan egyszerűbb reakcióra vezetjük vissza, melyre pontos egyenletek ismeretesek.

Mi is, mint általában a későbbi irodalom /61, 90, 91/ első sorban THIELE alapvető munkájára hivatkozunk /92/, és az ő eredményeire támaszkodunk kísérleteink értékelésénél. A szerző a pórusdiffúziós gátlás szerepének meghatározására bevezette az ún. η hatékonyságot, melyet valamely tetraédres reakcióra a következőképpen definiált:

$$\eta = \frac{k_{\text{eff}}}{k} \quad \dots /88./$$

ahol k_{eff} = a reakció tapasztalati sebességi állandója
 k = a reakció sebességi állandója, ha pórusdiffúziós gátlás nem jelentkezik.

Katalitikus reakcióknál a katalizátor tömegegységére vonatkoztatjuk a sebességi állandót, pórusdiffúziós gátlás esetén ez a vonatkozási alap, vagyis a katalizátor hatékony tömege csökken, mert úgy tekinthetjük, hogy a reakció csupán a katalizátor bizonyos tört hányadán, külső kérgében játszódik le változatlan sebességgel /93/. Ennek megfelelően /88./-at a következőképpen is írhatjuk:

$$\eta = \frac{K_{eff}}{K} \quad \dots/89./$$

ahol K_{eff} = az a katalizátor tömeg, melyen diffúziós gátlásnál játszódik le a reakció

K = a teljes katalizátor tömeg

THIELE levezetése szerint a hatékonyság általában a következő φ modulus függvényében adható meg:

$$\varphi = \frac{\delta_K}{2} \sqrt{\frac{k'}{r_p D_p}} \quad \dots/90./$$

/ahol δ_K = gömbalakú katalizátor szférusa átmérője, ill.

sík katalizátor vastagsága, cm

k' = reakciósebesség a katalizátor felület-egységére vonatkoztatva egységnyi gázkoncentráció esetén, cm/s

r_p = pórusugár, cm

D_p = pórusdiffúzió állandója, cm²/s/

$\eta = \Phi(\varphi)$ -t THIELE meghatározta különböző sztoichiometriával lejátszódó irreverzibilis első és másodrendű reakciókra. Asonos katalizátor forma /pl. sík lapos pastilla/

esetén alig mutatkozott eltérés az egyes függvények között, olyannyira, hogy az elsőrendű irreverzibilis reakcióra levezetett függvényt konsekutív irreverzibilis reakció esetén is változatlan formában felhasználták /91/.

Mivel az izomerizáció során nincs moláris változás és a sebességet elsőrendű kinetikával megadhattuk, az alkalmazott katalizátor pedig nagyjából izodimensziós volt, az $\eta = \Phi(\varphi)$ függvények közül azt választottuk, melyet gömbulaku katalizátoron lejátszódó elsőrendű, moláris változás nélküli irreverzibilis reakcióra vezettek le /39. ábra/. Az, hogy a mi esetünkben több komponens van jelen és több elsőrendű reakció is lejátszódik, semmit sem sávar, mert a FUDRAN-diffúzió tartományában vagyunk, ahol az egyes komponensek egymás diffúziójára nincsenek hatással, és a teljes átalakulás folyamán éppúgy változatlanok maradnak a sebességi állandók /1. előbb, hogy /80./ változatlanul érvényes marad/, mint az irodalmi modell esetében.

Ezek előrebocsátása után η értékeit a kétféle szemcsézett katalizátoron és a három hőmérsékleten, 120°C-, 130°C-, 150°C-on a következőképpen határoztuk meg:

Kiszámítottuk azonos hőfokon a kétféle méretű katalizátorra az $\frac{\eta_n}{\eta_a}$ értéket,
/ahol η_n = hatékonyság a nagyecsemli katalizátorral
 η_a = hatékonyság az aprított katalizátorral/

A kérdéses hányadest az aprított és nagyecsemli katalizátoron kapott X_A -isotermák alapján számítottuk ki. Ti. ezek lefutása között csupán azért mutatkozott eltérés, mert az

A komponens átalakulásának sebessége mind a két reakció
 uton /B-re és C-re/ egyforma mértékben változott meg, míg
 a B komponens esetében nem ez a helyzet: az. annak C-vé
 történő továbbalakulása a pórusdiffúzió növekedtével kevés-
 bé lassul mint képződése /amit ennek a pontnak végén még
 részletesen kifejtünk/, s ez K_B -izoterma maximumának csökke-
 nését eredményezi. K_A és K_B különbségeként előálló K_C -
 izoterma alakulását is befolyásolja ez a körülmény; számítá-
 sainkhoz tehát K_C izotermát sem használhatjuk fel.

A 40. ábrán szematikusan ábrásoltuk, hogy miképp alakul-
 hat az K_A -izoterma, ha nincs, illetőleg ha különböző mér-
 tékben van pórusdiffúziós gátlás. Azennyiben "a" és "n" gör-
 bét "t"-vel fedésbe kívánjuk hozni, a megfelelő transzformá-
 ciós tényező /40. ábra jelöléseivel kifejezve/

egyik esetben $\frac{K_{eff}}{B} \cdot \frac{B}{K_n}$

másik esetben $\frac{K_{eff}}{B} \cdot \frac{B}{K_n}$. B-t mindenkor azonosnak véve, az
 első kifejezés /89./ értelmében

$$\eta_a$$

a második pedig

$$\eta_n$$

A kettő hányadosa,

$$\frac{\eta_n}{\eta_a} = \frac{K_B}{K_n}$$

a viszonylagos hatékonyság, az a transzformáció, mellyel "n" konverziós izotermát "a"-val fedésbe hozhatjuk.

A kétféle katalizátorra a φ modulusok arányát a szemcsen méretek aránya adja meg, ha a körülmények egyébként azonosak /1. a /90./ kifejezést/; ez szám szerint

$$\frac{\varphi_a}{\varphi_n} = \frac{0,2}{4} = 0,05 \quad / \pm 0,005 /$$

39. ábrán a kétszeres logaritmusos lépték miatt $\frac{\eta_n}{\eta_a}$, ill. $\frac{\varphi_a}{\varphi_n}$ egy-egy távoledget rögzít, ezek egy derékszögű háromszögnek két befogóját. A helyes értékpároknál ennek a derékszögű háromszögnek csúcsai a $\log \eta = \Phi'(\log \varphi)$ görbén fekszenek, merőleges oldalai természetesen párhuzamosak a koordinátákkal /1. pl. a 150° -os értékpárok meghatározását a 39. ábrán/61.94/.

A számításokkal kapcsolatos eredményeket a XIII. táblázatban foglaltuk össze. Az η értékekből /4., 5. oszlopban/ kitűnik, hogy a katalizátor hatékonysága a reakciósebesség növekedésének megfelelően csökken a hőmérséklet emelkedésével, mégpedig fokozottabb mértékben a nagyobb szemcséjű katalizátornál, melynek hatékonysága különben is jóval kisebb.

A pórusdiffúzió gátló hatása nem merül ki pusztán abból, hogy az egyenértékű aktív katalizátor-hányad kisebb lesz, hanem több reakció esetén bizonyos termékekre növe megváltozik a szelektivitás is/90,91/. Vizsgálataink ezen a téren a vizsgált matematikai nehézségek miatt mindössze kvalitatív jellegűek lehetnek.

28.-35. ábrán látható, hogy a cisz-2-butén konverziós görbéje maximumot mutat, ami a Δ sóna értelmében azt jelenti, hogy $A \rightarrow B \rightarrow C$ konsekutív uttal külön is számolni kell. Ilyenkor B mint közti termék szerepel és ezért lehetett jelen a megengedett egyensúlyi koncentrációnál nagyobb mennyiségben. A B komponens magában a katalizátorban keletkezik és ott annál tovább tartózkodik, minél nagyobb mértékű a diffúziós akadály, ami eltávolítását gátolja. Ez ebben jut kifejezésre, hogy k_2/k_1 arány megnő, X_B -isoterma maximuma ki-
sebb lesz, vagyis maximálisan kevesebb B képződhet, a szelek-
tivitás B-re nőve csökken. Erős diffúziós gátlásnál 150° -on
ez nagyon szépen kifejezésre jut, ha az aprított és nagy szemű
katalizátoron felvett X_B -isotermákat egybevetjük /34. és
35. ábrán/.

c./ A hőmérséklet hatása az izomerizációs reakcióra.

Az a./ pontban kifejtettük, hogy egyszerű elemrendű
kinetikát feltételezve a Δ reakciószámra olyan sebességi
állandókat tudunk klasszifikálni, melyek pórusdiffúziós gátlás-
nál is mindvégig helyesek /l. b./ pontban/. Ily módon /78./
sebességi egyenletekkel leírhatjuk az izomerizációt egy adott
nyomáson, egy adott hőmérsékleten, de fenomenológikusan jel-
legüknél fogva nem szükséges, hogy még a körülmények vál-
tozásakor is érvényesek maradjanak.

A nyomást nem változtattuk, így egyelőre még nem tud-
juk, hogy hatására /78./ miképpen módosul.

Különböző hőmérsékleten meghatározott sebességi állandókat /1. XII. Táblázat 2., 3., 4., 5. oszlopában/ az ARRHENIUS diagramban ábrázolva nem kaptunk egyenest /41. ábra/ jelöléssel annak, hogy /78./ nem fejezi ki megfelelő módon a reakció mechanizmusát. A helyes mechanizmusra felfüggesztett sebességi egyenleteket /78./ egyszerűsítve adja meg, ennek értelmében a kapott sebességi állandók pl. több konstans: különböző egyenlőségi állandókat, valódi sebességi állandót foglalhatnak magukban, melyek hőmérséklet függése más és más. Annál mindenesetre jól látszik, hogy a pórusdiffúziós gátlás fellelépte után /kb. 110° felett/ a reakció kevésbé gyorsul, mint diffúziós akadály nélkül. Egyszerű kinetika esetén ilyenkor az aktiválási energia felére csökken /95/, ami a 41. ábrán abban jut kifejezésre, hogy az I. szakasz meredeksége kb. kétszer akkora mint a II. szakaszé, k_2 -re a szelektivitás változása miatt az a megállapítás természetesen nem érvényes.

4./ A telítés befejezése után kapott kísérleti eredmények értékelése.

Mintén $t = 0$ -ban megismertük az izomerizáció kinetikáját, tanulmányozására most már a $t = \infty$ -ben fennálló bonyolultabb körülmények között is lehetőség nyílik. Ilyenkor ti. már nemcsak az izomerizációra, hanem a polimerizációra is beállt a stacionárius állapot. Az anyagmérleg jellegű kinetikai összefüggésekből $\frac{dM}{dt}$ változó bevezetésével bár formálisan kiiktattuk a polimerizációt /1. IV.2./ fejezetben/, ellenben a katalizátor borítottságát, polimerrel száltal még

nem vettük figyelembe. Ha tehát az izomerizációs görbéket $t = 0$ -ban $\frac{K}{B}$ és $t = \infty$ -ben $\frac{K}{B\tau}$ függvényében tekintjük, a közöttük fennálló különbséget kizárólag a katalizátor felületén jelenlevő polimernek tudhatjuk be. A polimer mind kemisorbeshit, mind fizikailag adszorbedt fázisban jelen lehet. Minakét esetben megadhatja az izomerizáció kinetikáját, ill. megfordítva: az izomerizáció kinetikájában okozott változásokból tudunk a polimerrel való borítottságra következtetni.

a./ Az izomerizáció lefutásának torzulása.

Jelen pontban csak az aprított katalizátoron kapott eredményekre korlátozzuk vizsgálatainkat, hogy a pórusdiffúziós gátlás lehetőségét /1. később/ ezáltal kizárjuk.

A szabványforgó kinetikus görbéket a 44., 45., 48. ábrán láthatjuk. Feltűnő, hogy hasonlatosságuk ellenére milyen különbségek ezeknek az izotermáknak az alakja. Ha azonos hőmérsékleten $t = 0$ -ban és $t = \infty$ -ben megadott konverziós görbék közül egybevetjük az üsszetartozó koncentrációkat, észrevesszük, hogy minden ilyen értékhármasnak a kísérleti hibákon belül van kölcsönös megfelelője, csak más abszcissza értéknél. Az abszcissza megfelelő transzformációjával a telítés befejeztékor kapott izoterma átvihető a mérés elején kapott izotermába. Ha a körülmények egyébként megegyeznek, úgy az azonos konverzióhoz tartozó $\frac{K}{B} / \frac{K}{B\tau}$ hányados helyről-helyre megadja a keresett transzformációt, mellyel a telítés végén felvett izotermákat fedésbe hozhatjuk a borítatlan katalizátoron érvé-

nyes isotermekekkel/ 1. XIII. Táblázat. C_4H_{10} butén, a csatlópálya/.
 Mindezzel bizonyítottuk, hogy az izomerizációt a telített
 katalizátoron is változatlanul Δ reakcióssémával leírhatjuk;
 már $\frac{K}{H^2}$ -mentén változik a transzformáció, így rendre vil-
 tozik az egyes lépések sebességi állandóinak azonoszerű érté-
 ke is, de mivel az összetétel arányok azonosak $t = 0$ -ban
 és $t = \infty$ -ben, az egyes sebességi állandók aránya is $\frac{K}{H^2}$ -
 mentén végig azonos kell, hogy maradjon és meg kell, hogy
 egyezzen azokkal, amit $t = 0$ -ban meghatároztunk; tehát egyik
 sebességi állandó sem válhat viszonylag nagyobbá, vagy kisebb-
 bé, mely bizonyos reakció utak gyorsulásához vagy lassulásá-
 hoz, azaz a koncentráció arányok megváltozásához vezetne.

A számított faktor, a $\frac{K}{H^2} / \frac{K}{H^2}$ negadja, hogy az ak-
 tiv katalizátor felületnek mekkora hányada áll stacionárius
 polimerizáció mellett az izomerizáció rendelkezésére, vagyis
 mekkora a butén kemisorpciója az összes kemisorbeált anyag-
 hoz viszonyítva / C_4H_{10} butén, g/. A XIII. Táblázatból látható,
 hogy $\frac{K}{H^2}$ -vel, ill. az ehhez rendelt $\frac{K}{H}$ -vel /IV.2./ fejezet-
 ben mondottak értelmében/ hogyan nő a polimer viszonylagos
 koncentrációja a butén koncentrációjának rovására.

A butén izomerizációjának, mint indikátorreakciónak
 segítségével kimutattuk, hogy

/a/ kis kontakt idők mellett /kis $\frac{K}{H}$ -nál/ a polimer
 kemisorbeált mennyisége gyakorlatilag még elhanyagolható
 a buténéhez viszonyítva /v.é. 30.-44., 32.-46., 34.-48. órán
 az K_A izotermák közel azonos kezdeti lefutását/.

/b/ a kontakt idő növelésével mennyisége rohamosan,
emelkedik egyenésben a polimerizáció termékgétlésos
kinetikájával /l. III. 4./ d./ pontban/.

Hogy valóban a katalizátor aktív helyein adszorbeált
polimer jelenléte okozza a kinetikus görbék torzulását, azaz
az izomerizációs átalakulások sebességének csökkenését, bi-
sonyítja a 23.10. /IV/c. Táblázat/, 23.18. és 23.04. /IV/d.
Táblázat/ kísérlet is. Ezenél a reaktor buténes feltöltése
tovább tartott, mint ahogy l. 2./ fejezetben a kísérleti
módszer ismertetésekor megadtuk, és ezáltal jóval hosszabb
ideig tartózkodott butén a reaktorban, mint a betáplálás ké-
sőbb /kb. 5-10 perccel a kísérlet kezdete után/ beállított
állandó sebessége mellett. Így a polimer a katalizátor aktív
felületének akár nagyobb hányadát is elfoglalhatta, mint amit
stacionárius állapotban, $t = \infty$ -ben. Ugyanis a XIII. Táblá-
zathoz látjuk, hogy ez a borítottság függ $\frac{K}{K_0}$ -tól, azaz a
kontakt időtől. Annak megfelelően, hogy ez a borítottság, ami
idő előtt kialakult, nagyobb volt mint stacionárius állapotban,
vagy annál közel megegyezett, az izomerizáció sebessége a ki-
sérlet folyamán fokozódott /l. 23.10., 23.18. kísérletben/,
vagy nem változott /l. 23.04. kísérletben/. Mindhárom kísérlet
végértéke arra a konverziós görbére esett, amit szokásos kö-
rülmények között felvett izomerizációs "fáradási" görbék
 $t = \infty$ -ben meghatároztak. Tehát ugyanazt a borítottságot,
amely azonos aktivitást eredményezett, két oldalról közelí-
tettük meg, ami mint általában mindig, egyensúlyi, stacioná-
rius helyzetre jellemző; vagyis $t = \infty$ -ben a kemisorbeált

polimer ténylegesen stacionárius koncentrációban van jelen.

Mindezen kísérletet aprított katalizátoron végeztük, úgyhogy a megállapításunk a pórusdiffúziós gátlást növelő fizikailag adszorbeálódott polimerre nem mond semmit, anélkül, különben a következő, b./ pontban foglalkozunk.

b./ A pórusdiffúzió stacionárius állapotú polimerizáció esetén.

A telítés befejeztekor igen nagy mennyiségű polimer van fizikailag adszorbeálva. Kísérleti eredményeinkből tudjuk /1. II.2./ fejezetben/, hogy az stacionárius állapotban 1 g katalizátorra kb. 100 ml butánnal egyenértékű mennyiség. Az adszorbeált polimer átlagos molekulatömege valószínűleg nagyobb, mint a termelt polimeré, ezért feltételezzük, hogy ennek átlagos polimerizációs foka 4. Így s_{ket} -onként mintegy 1 mol adszorbeálódik, ami 2 nagyságrenddel több mint a maximálisan adszorbeálható mennyiség /40/. Tehát gyakorlatilag az egész anyagmennyiség, amit megfigyeltünk, fizikailag van adszorbeálva. Kísérleti eredményeinket végeztük erre vonatkozólag, hogy az a polimer mennyiség a katalizátor felületét milyen vastagságban borítja:

/a/ esetben feltételeztük, hogy az adszorbeált rétegben $C_{16}^{H_{32}}$ van /legalábbis úgy vesztük, mintha csak az volna jelen/: a réteg vastagságát 1 mol/ s_{ket} esetben a következőképpen kaptuk meg:

Ismeretes, hogy fizikai adszorbeálódás az 1-butén felületigénye 54 $\text{Å}^2/96/$, ha kockának tekintjük azt

a molekulát, úgy térfogata 397 \AA^3 , élhossza $7,35 \text{ \AA}$.

A $C_{16}H_{32}$ erősen elágazó polimer molekula térfogatát pedig $4.397 = 1,59 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ -nek vettük. Egy ilyen molekulának az "élhossza" $\sqrt[3]{1590} = 11,7 \text{ \AA}$.

1 mmol-nyi polimer molekula felületigénye

$$11,7^2 \cdot 6,0 \cdot 10^{20} = 8,2 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2$$

Katalizátorunk fajlagos felülete $3,57 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^2/\text{g}_{\text{kat}}$

/1. 1.1./b./ pontban/, így az átlagos rétegsűrűség

$$\frac{8,2}{3,57} = 2,3, \text{ tehát az átlagos borítási vastagság}$$

$$2,3 \cdot 11,7 = 27 \text{ \AA}-\text{nek adódik.}$$

/b/ esetben úgy vettük, hogy a többmolekuláris rétegben

adszorbeált polimer fajtulysa nagyjából megegyeszik egy

$C_{16}H_{32}$ szénhidrogénfrakció fajtulysával, ami 0,30.

Igy 1 mmol $C_{16}H_{32}$ polimer térfogata $\frac{254}{0,30} \cdot 10^{-3} = 0,33 \text{ ml}$,

mely a katalizátor felületét

$$\frac{0,33 \cdot 10^{24}}{3,57 \cdot 10^{22}} = 9,2 \approx 10 \text{ \AA} \text{ vastagságban borítandó.}$$

Mind /a/, mind /b/ igen durva, elsőleges közelítés;

ennek ellenére az eredményekből arra következtethetünk, hogy

katalizátorunk pórus sugara jelentékeny mértékben csökken,

mert a pórusok legnagyobb részének sugara csak 28 \AA /1. ábra/

s az átlagosan 1-, ill. 18 \AA -re szűkülhet le. A pórusok

nagymértékű leszűkülése fokozza a diffúziós gátlást, mely

mint láttuk 110° felett már ennyire is érezhető hatását.

Ugyannyira mint a 3./fejezet b./ pontjában, most is meghatároztuk a diffúziós gátlás mértékét, azaz az η_a ill. η_a hatékonyságot. Ebből a célból a nagy és aprított szemű katalizátoron $t = \infty$ -ben kapott X_A -izomerizációs görbéket vetettük egybe. A reaktor stacionárius állapotában ti. a kétféle katalizátoron az isotermaikat egy adott hőmérsékleten a polimer kemizorpciója egyaránt módosítja, melyhez a nagy-szemű katalizátornál még a megnövekedett pórusdiffúziós gátlás is hozzájárul, s ha a relatív hatékonyságot, $\frac{\eta_a}{\eta_a}$ -t az azonos konverziókhoz tartozó $\frac{K}{B \cdot r}$ paraméterek arányával adjuk meg, úgy ezt a hatást, a polimer kemizorpcióját kiküszöböljük. $\frac{\varphi_a}{\varphi_n}$ -et változtatással 0,05-nek vehetjük, mert ennél az összehasonlításnál φ -nek /90./ kifejezésében mindez, ami a négyzetgyök alatt szerepel, mindkét esetben csak együtt változhatott.

A megfelelő φ modulusokat és η hatékonysági értékeket $t = \infty$ -ben nagy- és aprított katalizátor esetében meghatároztuk /XIII. Táblázat 6., 7., illetve 8., 9. oszlopában/. /Sajnos 150° -on ezt a meghatározást nem tudtuk elvégezni, mert $t = \infty$ -ben nagy- és aprított katalizátornál bizonytalanok az izomerizációs értékek./ Látható, hogy aprított katalizátoron ilyenkor nincs még lényegében pórusdiffúziós gátlás/ η_a értékek a 8. oszlopban/, míg a nagy- és aprított kontakton fokozottabb mértékben jelentkezik mint a telítési idő kezdetén /v.ö. 9.-5. oszlop megfelelő adatait/. Az eltérés a számítások alapján onnan származik, hogy a φ_n modulus nagyobb lett. Mivel a

szerese méret $/d_p/$ azonos, D_p , KRUPPKE-diffúzióról lévén szó, a mindenkor pórussugárral r_p -vel arányos; így a különbséget $/90./$ alapján $\sqrt{\frac{k_p^2}{r_p^2}}$ megváltozása okozta. Kis

kontakt időknél a polimer "mérgezés" még nem zavar,

$$k_0' \approx k_\infty' \quad \text{és} \quad \frac{\varphi_{p0}}{\varphi_{p\infty}} = \frac{r_{p\infty}}{r_{p0}},$$

ahol r_{p0} = a katalizátor eredeti pórussugara /leggyakoribb értéke az 1. ábrából 28 Å/

$r_{p\infty}$ = polimerrel borított katalizátor szabadon maradó pórussugara

A XIII. Táblázat 3., 7. oszlopának adataiból számítva

$$r_{p\infty}^{120^\circ} = 7 \text{ Å}$$

$$r_{p\infty}^{130^\circ} = 13 \text{ Å}$$

A levezetések során hallgatólagosan feltételeztük, hogy a polimer réteg nem befolyásolja az aktív felület hozzáférhetőségét, csupán fokozottabb mértékben gátolja a gázdifúziót; viszont előfordulhat, hogy az aktív felületre jutást az adszorbeált polimer még így is akadályozza és mi ezt egyenestül egyszerűen a pórusok gázcatornáinak további lecsűküléseképpen kaptuk meg. Az eredmény a kinetikai mérések alapján az $/a/$ és $/b/-$ ben számított tájékoztató értékekkel $/1. \text{ Å}, 111. 18 \text{ Å}/$ a körülményekhez képest kitűnő egyezéssel van, és ezáltal egy igen érdekes jelenséget sikerült kielégítően értelmezni.

Ha a nagyszemű katalizátoron $t = 0$ -ban és $t = \infty$ -ban felvett isothermákat hasonlítjuk össze, szembejűnik, hogy befutásuk már elejétől fogva eltér, nincs egy közel együtt induló kezdeti szakaszuk, ezért azt aprított kontaktus tápasztaltuk /1. az előző a./ pontban/. Ez valószínűleg azszal függ össze, hogy a megművekedett pórusdiffúziós gátlás már kis kontakt időknél, nagy betáplálási sebességnél is jelentkezik. Még a 70° -os isothermáknál is megmutatkozik ez az eltérés /v.é. 28. és 42. ábrán az X_A -isothermáknat/, ahol pedig az isomerizáció kis sebessége miatt $t = 0$ -ban diffúziós gátlást még nem észleltünk. Más szóval nagy betáplálási sebességnél, kis hőmérsékleten is nagy lehet a fizikailag adszorbeált polimer mennyisége egyenésben azszal, amit a 17. ábra alapján várhatunk.

A diffúziós gátlás vizsgálatából kapott következtetéseink a folog természeténél fogva csak összehasonló egyszerűsítések eredményeképp adódhattak. A katalizátor pórus szerkezete valójában mintegy 45 \AA -u aluminosilikát gömböcskék illeszkedésével jön létre /97/, s mint ilyen csak durva közelítéssel tekinthető egyenletes keresztmetszetű csövecskék rendszerének, mely mindvégig egyformán hozzáférhető és az ugyancsak ideális dif. póruseloszlással van meghatározva.

VI. Mellékreakciók.

Az eddigiek során hallgatólagosan feltételeztük, hogy kísérleti körülményeink között a polimerizációt, ill. a katalizátor adsorpcióra telítését és az isomerizációt kinetikus folyamatoknak tekinthetjük. Nem érdektelen azonban igazolásképpen annak megállapítása, hogy az említett folyamatokhoz képest kis sebességgel milyen mellékreakciók játszódhatnak le, milyen ezek jellege, és módosíthatják-e a kialakított kinetikai képet. A vizsgált főfolyamatok közül átváltatásos rendszerünkben a katalizátor adsorpcióra telítést reakciókinetikailag transziens állapotnak tekinthetjük és a transziens állapot időben változó adataiból extrapolációval kaptuk meg a stacionárius polimerizáció kinetikai adatait /1. l. 3./a./ pontban/; a "tiszt" isomerizációt pedig a telítés kezdetekor kapott stacionárius adatok alapján értelmeztük. Így tehát a mellékreakciók két típusát kell behatóan elemezni:

- 1./ azokat a lassú, irreverzibilis folyamatokat, melyekben a katalizátor mindig mint reaktáns ill. adsorbens szerepel;
- 2./ a kinetikailag stacionárius mellékreakciókat.

1./ Transziens mellékreakció: a katalizátor deaktiválódása.

Azint a meghatározásban kifejtettük, a katalizátor bizonyos irreverzibilis mellékfolyamatokban is részt vehet akár mint reaktáns, akár mint adszorbens. Természetesen az az aktivitás valódi vagy látszólagos megváltozását vonja maga után, vagyis megnehezíthetja a telítési görbék lefutását, és így végértéket is.

A katalizátor belső átalakulása, szerkezet-változása kísérleteinkben alkalmazott hőmérsékleteken még nem lehetséges^{/37/}. A katalizátor aktivitásának csökkenése bekövetkezhet még mérgezés hatására, amikor a katalizátor felületének aktív helyeit a folyamatos reakció-ciklusban részt nem vevő anyagok foglalják el. A mérgezés egyik fajtájánál a reakcióban szereplő anyagok valamelyike, rendszerint a termék erős adszorpciója gátol, másik fajtájánál a szubsztátumban lévő esennyezés eredményezheti az aktivitás monoton csökkenését.

a./ Úszólerakódások képződése.

Az aktivitás csökkenése bekövetkezhet azért, hogy a képződő nagy molekulásulyú szénhidrogén polimerok a felületen depozitumként visszamaradnak. Magasabb hőmérsékleteken a szén-depozitum okozta elmergekődés jól ismert jelenség^{/5/}. A mérgezés ilyenkor két okra vezethető vissza: egyrészt az aktív helyek blokkolódának, másrészt a pórusok nyílásai elzáródnak; az általunk alkalmazott alacsony hőmérsékleteken ez a folyamat bármennyire is lassú, igen hosszú idő után mégis az aktivitás megérkezéséét kell, hogy eredményezze.

A kísérleti idő függvényében a λ -os térfogatcsökkenés W görbéje egy meghatározott értékről indul és a katalizátor telítődése következtében egy véges értékű aszimptotához tart /1. pl. a 6. ábrán az 1. görbét/; teljes dezaktiválódás esetén ugyanezen egy meghatározott értékről indul, de az időtengelyhez kell, hogy tartson.

A kísérleti görbék a két változás eredőjeképpen adódnak, mert a mért W értékekben mindezek számszerűen összegeződnek.

Ha a telítési görbék meredekebb lefutásúak mint a dezaktiválódási görbék, vagyis a telítés sebessége lényegesen nagyobb mint a dezaktiválódásé, akkor a két folyamatot jól elkülöníthetjük egymástól. Hasonlít ez a kinetikában ismertes előgyensúlyok esetéhez.

A $W = W/t$ kísérleti görbék alapján kitűnik /49. ábra/, hogy azok mind a kísérleti idő előrehaladtával, mind a hőmérséklet növelésével lankásabbak lesznek jelölül annak, hogy a telítés mind lassabbá és lassabbá válik. A konkurrens dezaktiválódási folyamat sebessége a dezaktiválódásnak kezdeti állapotában idővel feltehetően nem változik, míg a hőmérséklettel nyilvánvalóan növekszik /nagyobb hőmérsékleten nagyobb a széndepozitumok mennyisége/. Kérdés, hogy meddig és milyen mértékig lesz a telítés domináló, nagysebességű folyamat.

Ameddig a dezaktiválódás kismértékű, azaz a λ -os térfogatcsökkenést még csak mérési hibáján belül kisebbíti, hatása a ∞ időre történő extrapolálásakor nem észlelhető:

a kísérleti $W = \eta/t$ görbét telítési görbének lehet tekinteni, határértéke a stacionárius polimerizációra jellemző. Rövidebb kísérleti idő után várható, hogy a mérési értékeket extrapolálva 0 konverziót kellene hogy kapjunk. Természetesen minél nagyobb a deaktiválódás viszonylagos sebessége, annál rövidebb kísérleti idő után lesz észlelhető W értékeinek az monoton csökkenése. Két különböző hőmérsékleten végzett kísérlet eredményeinek egybevetéséből tudtuk kiutatni ezt a határt /50. ábra/. Az extrapolálást mindkét esetben az idő reciprokának függvényében végezzük el, ami a viszonyokat szemléletesen jellemzi /50. ábrán látni/. Látniuk, hogy 100°-on 8 óra múltán W már nem csökken tovább; 150°-on 4 órán át gyakorlatilag egy véges értéket aszimptotáló hiperbolára esnek a kísérleti pontok /lineáris alakban $\frac{1}{t}$ függvényében/. Majd ezután érvényesül a monoton csökkenés, ami origóba befutó görbét adhat $\frac{1}{t}$ szerint. Ez a megfigyelés annak, hogy a mérések időtartamát egységesen 4 órára terjesztettük ki, és részben emiatt nem végeztünk kísérleteket 150°-nál nagyobb hőmérsékleten.

Megfigyeltük, hogyha már ilyen elmergesedés jelentkezik, a katalizátor a kísérlet végére sötét barna lesz. Az elszíneződést természetesen esendepozitumok okozzák. A katalizátor színe a körülményektől /hőmérséklettől, a betáplálás sebességétől/ függően citromsárgától sötét barnáig változik, és levegőn néhány perc alatt megszűnik, kékül, majd 1 nap múlva teljesen megszűntetedik. A használt katalizátor színének megállapításakor a katalizátort melegben lezavattuk és a

reaktort argonnal feltöltöttük. Így néztük meg oxin-összehasonlítással a katalizátor elszíneződését. Kvalitatív vizsgálatunk eredményeit az 51. ábrán tüntettük fel.

Látszik, hogy mérésünk során milyen távol voltunk az észlelhető elszíneződéstől, hiszen a 4 órás 150° -os kísérletek erősen barnult katalizátora is megőrizte eredeti aktivitását. Az 51. ábrából még az is kitűnik, hogy a oxinmélység nemcsak a hőmérséklet emelésével, hanem a belépéstől a kilépés felé haladva is növekszik, még pedig a betáplálás sebességének csökkentésével a sötétebb zónák hossza egyre nagyobb. A dezaktiválódásnak ebből a lassított menetből a polimerizációs kinetikával teljesen egybehangzó következtetésre jutunk:

A depozitumok, mint már rámutattunk, polimerekből képződtek oly módon, hogy ezeknek egy bizonyos igen kis hányada hidrogénben szegényebb nagy molekulásulys termékké alakult /elszíneződött/. A nagyobb molekulásulys polimerek, amelyek az erősebb adszorpció miatt tovább tartózkodtak a katalizátor felületén /1. termékátlátsos kinetika III.4./c./ pontban/, nagyobb mértékben színeződtek. Anonos hőmérsékleten így az elszíneződés mintegy indikátora a jelenlevő polimer fajtának: a belépésnél van a legkisebb polimerizációs fokú anyag, a kilépés felé az adszorbeált polimerek molekulásulysa egyre nagyobb, egyenesben azaz, hogy a polimerizáció konzekutív reakció /1. III.2./ fejezetben/. A betáplálás sebességét csökkentve a kis polimerizációs fokú adszorbeált anyagok mennyisége csökken, a nagy molekulásulysoké nő.

Bár a katalizátornak az 51. ábrán látható elszíneződését

nég transziens tartományban észleltük, az összehasonlításból
adódó tendenciák stacionárius állapotú polimerizációra is
átvihetők.

A depositumok mennyisége a katalizátorra vonatkoztatva
minden esetben jóval 0,5 súly % alatt volt, és a stacionárius
állapotban kinetikusan adszorbeált anyagból legalább 1 nagy-
ságszámmal kevesebb.

b./ A nedvesség hatása.

Am alumínoszilikát katalizátor aktivitását számos anyag
csökkentheti. Leghatásosabbak ezek közül a különböző szilikus
anyagok/98,99,100/, kisebb mértékben a víz/90,101,102/, a
kénhidrogén/49/, végül különböző szerves oldószerek/103/.
A felbecsültak közül csupán a víz szerepének tisztázására tö-
rekedtünk, mivel más idegen anyag jelenlétével nem kellett
számolnunk. A víz ugyanis nagyon a katalizátoron van jelen,
mert azt légszáraz állapotban, azaz bizonyos nedvesség tartal-
mossal mérték be. A betáplált butén, bár a 2. ábrán látható
közülék II szappanhártyás mérőjét vizsgálva telítve hagyja
el, viszont I szilárd káliumozs torony után már nem jelenik
ki van szűrve és ebben az állapotban lép II reaktorba.

A víz aktivitást csökkentő hatását egy lehet értelmezni,
hogy a katalizátor felületén jelenlévő protonokkal a szénhid-
rogén-szubstrátum és a víz megfelelő karbonium- ill. oxonium-
ion képződése közben reagál/13/. Sok víz jelenlétében a szén-
hidrogén-reakciókat teljesen vissza lehet aznítani, mert az
oxoniumionnal történő etalkulálásban minden proton elfogy.

A víznek a reakcióra kifejtett gátló hatását mind a polimerizációra, mind az izomerizációra nézve megvizsgáltuk. Ezeket a tájékoztató jellegű méréseket a jó összehasonlíthatóság kedvéért a szokványos mérésekkel megegyező körülmények között végeztük /IV. táblázat/, mindössze a 22.01.-ben a 120. perctől, a 22.02.-ben a kísérlet kezdetétől vizsgázzal 23° -on telített /3,0 térfogat δ vizgós tartalommal/ n-butént tápláltunk be. A δ -os térfogatcsökkenés alakulására, ill. a stacionárius polimerizációra, P_{∞} -re a közbúlsó vizes telítés nincs hatással /v.é. 52. ábrán 22.54. és 22.01. sz. kísérletet/; ha kezdetétől fogva nedves gázt bocsátunk a katalizátorra, a δ -os térfogatcsökkenés görbéje meredeken csökken és végül $P_{\infty} \approx 0$ lesz /53. ábrán 22.02. sz. kísérlet/.

Ilyen körülmények között az izomerizáció igen gyors, az aktivitás változása mindössze abban jut kifejezésre, hogy a végleges észleltétele a vizes telítés hatására 22.02.-ben az egyensúlytól 150 perc után kezd eltérni, míg vizes telítés nélkül, ill. 2 óra után kezdődő vizes telítés mellett végig egyensúlyi marad /v.é. 54. ábrán a folytonos és a szegregált görbét/.

Mind a két reakcióra kifejtett hatásból úgy tűnik, hogy miután a katalizátor egy bizonyos mértékben telítődött szénhidrogénnel, már nem jut érvényre a víz mérgező hatása, ill. passziváló adszorpciója.

Egy másik oldalról közelítjük meg ezt a kérdést, ha már eredetileg is bizonyos nedvesedget tartalmazó /un. lég-

száraz/ katalizátorral dolgozunk anélkül, hogy használat előtt leszivatnánk /am. 1.2./ fejezetben ismertetettük/ és mindvégig nedves butént /23°-on vizsgával telítve/ tápláltunk be. A kapott eredmények /a XIV. Táblázatban a 22.03. sz. kísérlet adatai/ azt mutatják, hogy enint várható is, a 4-es térfogatcsökkenés /W/ elenyésző, stacionárius állapotban pedig $P_{\infty} = 0$; polimert az 1. azedőben /1.2.ábrán/ már nem is kaptunk, az eltűnt butén csak a katalizátor telítésére használódott fel. Az izomerizáció sebessége a kísérleti idő folyamán viszont nagymértékben megnövekedett /1. 55. ábrán/ és egy határértéket közelített meg.

Ezt a végértéket nem tudtuk meghatározni, mielőtt vizsgálattal telített butént tápláltunk a leszivatott /száraz/ katalizátorra /am. előbb 22.02. kísérletnél/, mert azokból az izomerizációs kísérleti görbékkel még nem lehetett a határértékre következtetni/1. 54.ábrán a folytonos görbét/. Feltehetően a buténes telítés eredményeként az adszorpció megkezdésének megfelelően mint több butén foglalja el az aktív felületet és ezt az izomerizáció lényegesen nagyobb sebessége miatt jobban indikálja, mint a viszonylag lassú polimerizáció.

Következtetéseinket 60°-on végzett méréseink /37.ábrán 20.01.-20.04. sz. kísérlet/ teljes mértékben igazolják: a feltüntetett adatok mind arra a stacionárius állapotra vonatkoznak, amit 100°-on a 22.03. kísérletben megközelítettünk /1. 55.ábrán/; polimerizáció itt sem játszódott le, hiszen az izomerizáció is lényegesen lassabb volt mint 100°-on.

Az elmondottak alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a katalizátor nedvességtartalma miatt csökken az aktív katalizátor hányad, mely a kontakt idővel arányos $\frac{1}{3}$ -léptéket nagysértékben megnyújtja. Tapasztalataink szerint, ha a katalizátort 150° -on 1 óránál tovább szivatjuk, a katalitikus aktivitás sem a polimerizációra, sem az izomerizációra nézve már nem változik, ha szilárd állagban szűrjük a reaktorba táplált gázt.

2./ Stacionárius mellékreakció: a vázizomerizálás és a hidrogénadáshoz.

Vizsgálatainkkal kapcsolatban, amint már említettük, kétféle stacionárius állapotot kellett, hogy definiáljunk: a telítési idő kezdetekor meghatározott állapotban a n-butánokra nézve az izomerizációt, a telítési idő befejeztekor, az un. ∞ időben a polimerizációt és a mellette lejátszódó izomerizációt. Ennek megfelelően a stacionárius mellékreakciókat ebben a két stacionárius állapotban kell, hogy tanulmányozzuk.

a./ Kísérleti rész.

Hagyobb hőmérsékleten a butének kis kilépési sebességei mellett a gáz i-butánt és n-butánt is tartalmazott. Az 56. ábrán látható a n-bután különböző betáplálási sebességeinél a kilépő gáz e szennyező komponenseinek változása a kísérleti idő függvényében. Az 56. ábrán feltüntetett adatokhoz kiegészítésként hozzáfűzzük, hogy sem 70° , sem 100° -on szennyező komponenseket nem tudunk kimutatni és 120° , ill. 130° -on is csak egy-egy esetben /1. később/. A kísérleti görbéket a már ismer-

telített módon /1. 1. 3./ b./ pontban/ extrapoláltuk 0 és ∞ -ra. Ezzel a számítással kapcsolatban fel kell hívni a figyelmet arra, hogy mivel kicsiny volt a kildő gáz áramlási sebessége, a hőtér átüblítése ettől függően 20-30 percet igényelt /3. ábra/. Látható ez abból is, hogy a kísérleti görbék az 36. ábrán kis betáplálási sebességnél /tehát a polimerizáció miatt igen kis kildősi sebességnél/ jellegzetes lefutásnak annak megfelelően, mint azt az 1. 3./ b./-ben kifejtettük. A $t = 0$ -ra extrapolált értékek tehát olyan állapotra vonatkozhatnak, melyben a katalizátor felületén már polimer is van jelen, hiszen csak a jóval későbbi telítési időkben mért adatokból tudtunk a kezdeti koncentrációkra következtetni.

A továbbiakban bebizonyítjuk, hogy a gázban lévő n- és i-bután keletkezéséskor a butén a polimerrel mint túlnyomó többségben jelenlevő anyaggal reagál s így a n- és i-bután képződésének kinetikájához a $\frac{K}{P}$, ill. a $\frac{K}{P \cdot r}$ értékre van szükség, melyeket a IV. részben ismertetett módon a n-bután betáplálásának sebességéből és a polimerizáció mértékéből határoztunk meg. $\frac{K}{P}$ és $\frac{K}{P \cdot r}$ számított értékeit és a végérték adatokat a XV. Táblázatban tüntettük fel.

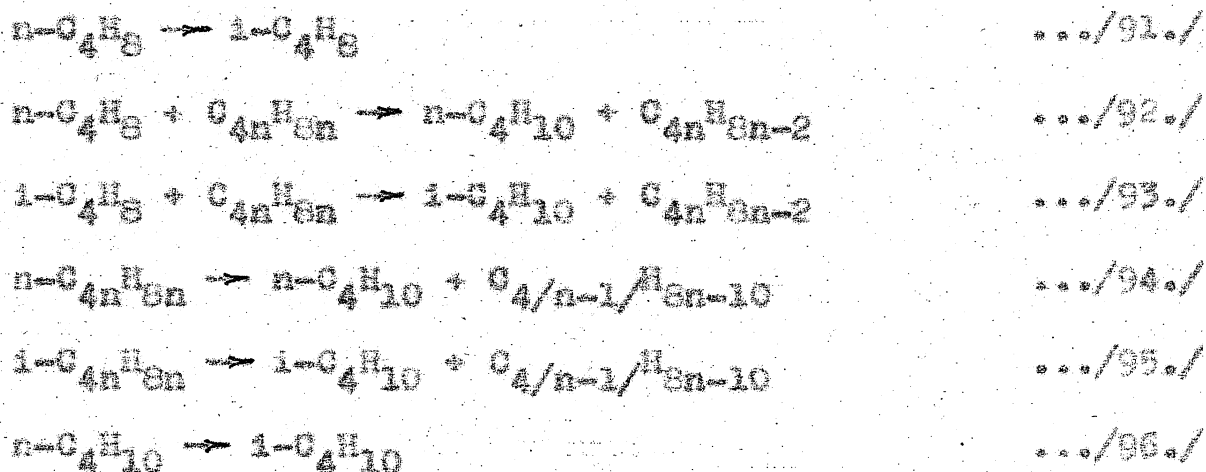
A 120 és 130°-os, valamint a 150°-os 20.37. számú kísérletnél a $\frac{K}{P}$ értéket nem tudtuk megadni $t = 0$ -ban, mert a 22. ábrából látható, hogy ezekben $P_0 > 1$, s így a reaktor visszacsívásával kell számolnunk, amint azt az esetet IV.1./ fejezetben / 78. oldalon/ részletesen elemeztük. Ott rámutattunk

arra, hogy a katalizátor fokozatos telítése miatt ilyenkor is megindul a kiáramlás egy bizonyos idő elteltével. A kiáramló gáz összetételének időbeli változását extrapolálhatjuk a telítési idő kezdetére; véges átalakulásokat kapunk jelölve annak, hogy a kilépő gáz megjelenéséig nem áll rendelkezésre a benttartóskodáshoz ∞ hosszú idő.

A n-bután és i-bután koncentrációját a kilépő gázban az 57. ábrán tüntettük fel $\frac{K}{P}$, ill. $\frac{K}{P \cdot T}$ függvényében.

b./ A n-bután és az i-bután képződés kinetikája.

A két bután csak a rendszerben jelenlevő anyagokból keletkezhet: n-buténből, polibutilénből és a katalizátoron levő lerakódásokból a következő reakcióegyenletek értelmében:



Az adott katalizátoron kinetikailag mind a bután víz-izomerizációja^{/77,102/} [/91./], mind a hidrogén-átadás^{/49, 54/} [/92./, /93./], mind a krakkolás^{/49/} [/94./, /95./] lehetséges. Kiterjedt vizsgálataink alapján megállapítottuk,

hogy kísérleti körülményeink között a bután isomerizációja [/96./] egyik irányban nem játszódhatik le.

A felületi lerakódásokból bután nem keletkeztetett, mert akkor a telítési idő befejeztével mennyisége a bután áramban nagyobb kellene, hogy legyen mint a telítési idő kezdetekor: az 57. ábrán a nyíllal megjelölt értékek a megfelelő bután görbék fölött helyezkednének el.

Kérdés, hogy termodinamikailag a kísérleti körülmények között, 150°-on 1 atm összes nyomáson gázfázisban milyen a kinetikailag lehetséges /91./ - /95./ reakciók egyensúlyi helyzete. Téjékoztató számításainkhoz a következő egyszerűsítéseket engedjük meg:

/92./, /93./ helyett a



és a /94./, /95./ helyett a



ugyannevezett kulcsreakcióit vizsgáljuk meg n-bután, 1-bután, 1-dodecán, 1,7-oktadién, 1,11-dodekadién részvételéssel;

csak a standard entalpia és entrópia értékekkel számolunk és a fajhő függvények eltéréseiből adódó korrekciót figyelembe kívül hagyjuk;

a megfelelő termodinamikai adatok hiányában az izolált n-alkadiének $\Delta H^\circ_{képz}$ és S° értékeit úgy számítottuk ki, hogy az n-alkán és n-1-alkán $\Delta H^\circ_{képz}$ és S° különbségeit az n-1-alkánból levontuk. Irodalmi adatok egybevetéséből C_5 -nél

hosszabb láncu szénhidrogének esetében ez a módszer megengedhető/87/;

az egyensúlyi állandók közvetlenül a parciális nyomások megfelelő hányadosait adják meg, mert a fugacitási együtthatók megfelelő hányadosa gyakorlatilag egységnyi /amint a VII./b. Táblázatból is látszik/.

150°-on és 1 atm összes nyomáson a gázfázisú komponensek között beálló termodinamikai egyensúly számított egyensúlyi állandóit, a megfelelő standard entalpia és entrópia értékeket a XVI. Táblázat tartalmazza. Látszik, hogy a n-butan és-izomerizációja [91./] termodinamikailag megengedett; a bután pedig csak úgy képződhet, hogy a polibutilén rozására a bután hidrogéneződjék. Az 57. ábrán a nagy bután tartalom polibutilén krakkolásával viszont szemképpén sem magyarázható.

Ezek szerint a két bután képződését helyesen a következő reakcióssal írhatjuk le:



A végtermékben 1-C₄H₈-t sohasem tudunk kiutatni, valószínűleg azért, mert legnagyobb része gyorsan polimerizált /1. XVII. Táblázat 3., 4. oszlopában/, kisebb része a /93./ szerint hidrogéneződött. Mivel a C₄-re vonatkoztatott kontakt idő bevezetésével a polimerizációt a kinetikából kiiktattuk,

a /91./ reakciót a /93./ igen gyors bevezető lépésnek tekinthetjük, mert ami $i-C_4H_9$ a /91./ szerint a polimerizáció leválasztása után képződött, csak az reagált /93./-ban tovább. Tehát a polimerizációtól elkülönített C_4 átalakulásokat tekintve csupán, a n -butánból i -bután ugyanakkora sebességgel kell, hogy képződjék, mint i -butánból; amit kísérletileg igazoltunk is /1. a XVII. Táblázat 5., 6. oszlopában levő adatokat az 57. ábrán/.

Az 57. ábra görbéiből számítva kis átalakulási tartományokban a n -bután képződési sebessége:

$$r_{/92./} = \frac{0,020}{310 \cdot 10^3} \frac{E}{\epsilon_{kat} \cdot s} = 1,15 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{\epsilon_{kat} \cdot s}$$

és az i -bután képződési sebessége

$$r_{/93./} = \frac{0,040}{80 \cdot 10^3} \frac{E}{\epsilon_{kat} \cdot s} = 8,95 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{\epsilon_{kat} \cdot s}$$

Az 57. ábrán a konverziós görbéket egyeneseknek tekinthetjük, mert a kis átalakulások miatt a kiindulási bután parciális nyomása alig csökken; a kis konverziók hidrogén csúkkodását a felületen levő polimer mindig bővegesen fedezi, ugyanis 20-100 perces kísérleti idő után $t = 0$ -ra extrapolált pontok is ugyanarra az egyenesre esnek, mint a telítési idő végén, $t = \infty$ -ben.

c./ A stacionárius mellékreakciók szerepe kinetikai szempontból.

Az i-bután képződése, amint a III. 2./ fejezetben is említettük, arra mutatott, hogy az i-bután képződésével mindenképpen számolnunk kell; míg abból, hogy i-bután nincs a véggszában, az i-bután gyors polimerizációja feltétlenül következik; vagyis összefoglalva: az i-bután képződése gyorsabb mint hidrogéneződése /1. az előző b./ pontban/, viszont polimerizációjánál lassabb. Kísérleteink alapján sajnos nem tudjuk eldönteni, hogy a n-bután polimerizációjakor a n-buténnek mekkora hányada az, ami közvetlenül polimerizálódik, és mekkora hányada az, ami először i-buténné alakul és ezután polimerizálódik.

Mind ezek a megfontolások a III. részben közölt kinetikai összefüggéseket lényegében nem változtatják meg, mert az i-bután képződését a polimerizációnál közbejövő lépésnek /aktív állapotnak/ is tekinthetjük, amivel kapcsolatban pedig semmiféle feltételezéssel nem élünk. Ez a körülmény részleteiben nyilván módosíthatja a polimerizációs kinetikát, de, hogy milyen módon, az egyelőre nyitott kérdés.

A n-butének egymásba történő izomerizációját az i-buténné átalakulás számottevően nem befolyásolja, mert sebessége legfeljebb a polimerizációval lehet csak azonos; ez utóbbi pedig 2-3 nagyságrenddel lassabb folyamat. Ezek után, még ha különböznek is az egyes n-butén izomerekre nézve az i-buténné történő átalakulás sebessége, a Δ séma szerinti

kinetika megeseményében elhanyagolható mértékben változnak csak meg.

A butének hidrogénezése pedig mind a polimerizáció, mind az izomerizáció tekintetében alacsonyabb jelentőségű, mert az előbbinél 2, az utóbbinál pedig 5 negyedrenddel lassabb.

Összefoglalás.

Munkánknak az volt a célja, hogy a savas katalizátorokon végbemenő szénhidrogén reakciók néhány sajátosságát közelebbről megismerjük. Ezt a vizsgálati módszert választottuk, mely a kinetika felderítésén keresztül vezet célhoz. Ez volt az oka annak, ami miatt a n-bután szubsztátumra és az alumínoszilikát katalizátorra esett választásunk; ebben a viszonylag egyszerű rendszerben ugyanis még elég jól nyomon követhetjük az egyes átalakulásokat, soha egész sor reakció lejátszódásával kell számolnunk, mint a butén polimerizációjával, az egyes n-butánok egymáshoz történő izomerizálásával, a n-bután \rightarrow i-bután reakcióval, végül a polimer és a butén között a hidrogén átadással. Mindezekben a stacionárius állapotban végbemenő reakciókon kívül kísérleteink folyamán olyan átalakulások is bekövetkeztek, amelyek a katalizátor aktivitását megeseményében megváltoztatták. Efelőrtben a képződött polimer fokozatosan felhalmozódott a katalizátor felületén, és ott egy részéből hidrogénben esélyesebb lerakódások képződtek, továbbá a katalizátor nedvesség tartalmának változása fejtett ki savas hatást. Arra törekedtünk, hogy egyrészt az

egyes folyamatokat lehetőség szerint egymástól elkülönítsük, merészt pedig a kösöttük fennálló kölcsönhatásokból vonjunk le újabb következtetéseket.

A következő pontokban felsoroljuk azokat a lényegesebb megállapításokat, melyekben tömören összefoglaljuk kinetikai tanulmányaink eredményeit:

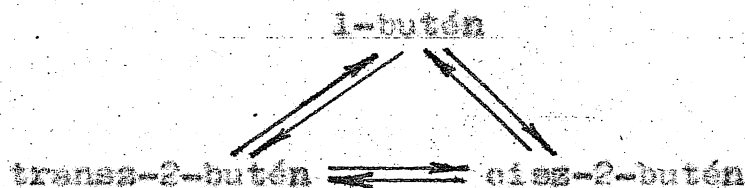
1. Aluminoszilikát katalizátoron a n-bután 1 atm nyomáson 70° és 150° közötti hőmérsékleten polimerizálódik és izomerizálódik.
2. Átáramoltatásos reaktorban végzett kísérlet folyamán csökken az időegységenként polimerre alakuló n-bután mennyisége és annak az izomerizációnak sebessége, mely n-bután izomereket eredményez.
3. A katalizátor aktivitása azért változik, mert felületén polimer adszorbeálódik. Az adszorpció sebessége idővel csökken, annak megfelelően, ahogy az adszorpció telítéshoz közeledünk. Több óra elteltével már csak annyi polimer képződik, amennyi a reaktorból el is távozik. Nem nő tovább sem a fizikailag adszorbeált, sem a kemisorbeált polimer mennyisége, ami ebben jut kifejezésre, hogy a katalitikus aktivitás elér egy bizonyos szintet, amely a reaktor stacionárius állapotára jellemző.
4. A reaktorba belépő és onnan eltávozó anyagmennyiségek különbségéből meghatároztuk, hogy mennyi polimer adszorbeálódik, amíg elérjük ezt a stacionárius állapotot, vagyis mekkora a reakció közben adszorbeálódott polimer mennyisége.

a körülményektől függően az 0,2-0,4 g. 1 g katalizátorra vonatkoztatva.

5. Minél magasabb a hőmérséklet, minél nagyobb az adszorbeált polimer molekulaszúlya, annál nagyobb mennyiségű anyag alakul át hidrogénben szegényebb lerakódásokká, ami viszont hosszú idő után a katalizátor aktivitásának teljes megszűnését eredményezi. Ezek miatt a lerakódások miatt színeződik el a katalizátor és ebből olvashattuk ki, hogy a katalizátor csőlop hossza mentén hogyan helyezkednek el egymás után a különböző polimerizációs fokkal jellemzett zónák. A betáplálás sebességének növelésével a kisebb molekulaszúlyú anyagokra mutató világos zónák hossza nagyobb lesz, a reaktor kilépő vége felé ezek sűrűsödnek rövidülnek. A katalizátor aktivitásának csökkenését csak akkor kezdjük észlelni, midőn az egész csőlop már egyöntetűen megfeketedett.
6. A víz is csökkenti a katalizátor aktivitását, de tökéletesen nem tudja azt megszüntetni, mert az aktív felületről a butén részben kiszorítja.
7. A polimerizációra és az izomerizációra nézve két szélsőséges állapotban kaptunk adatokat: egyikben a katalizátoron csak butén, másokban butén és polimer is adszorbeálva van, mégpedig mindekkor olyan mennyiségben, amit a stationárius állapot megnevez.
8. A polimerizáció bevezető lépése a butén aktivált adszorpciója, éppúgy mint izomerizáció esetében. Mivel az izo-

merizáció 1,5-2 nagyságrenddel gyorsabb, mint stacionárius állapotban a polimerizáció, a butén adszorpciója nem lehet a polimerizáció sebességének meghatározó lépése.

9. A polimerizáció során először egy gázfázisból jövő buténmolekula reagál egy aktívan adszorbeált másik buténmolekulával. Ennek a felületi reakciónak sebességét meghatároztuk és úgy találtuk, hogy 2 - 5-ször gyorsabb mint stacionárius állapotban a polimerizáció. Aktiválási energiája 2-3 kcal/mol.
10. A polimerizáció leglassabb lépése a termékek deszorpciója. A megfelelő konverzió izotermékből is kitűnik, hogy termékgátlásos kinetikával állunk szemben.
11. A polimerizációtól extrapolálással elkülönítve, polimerrel borítottan katalizátoron megvizsgáltuk a három n-butén egymásba történő izomerizációját. Megállapítottuk, hogy az egyes lépések sebességét elsőrendű sebességi egyenlettel megadhatjuk és hogy az izomerizáció háromszög-reakció sémá szerint megy végbe. 70° és 150° között meghatároztuk az



reakció sor sebességi állandóit.

12. A 0,2 mm-es katalizátor szemcsenővetét 1 nagyságrenddel növelve 11.-ben ismertetett körülmények között 110° felett egyre fokozódó mértékben pórusdiffúziós gátlás jelentkezik az izomerizációra nézve.
13. Megállapítottuk, hogy ezáltal hogyan nő stacionárius körülmények között a kontaktidő meghosszabbításával az aktívan adszorbeált polimer/butén koncentrációjának aránya. Ezt két izomerizációs-sebesség viszonyából határoztuk meg: az egyik az volt, amit stacionárius állapotban kaptunk meg, melyben a katalizátoron polimer is kemisorbeálva volt, a másik pedig, ami a 11.-ben ismertetett körülmények között polimerrel borított katalizátoron adódott.
14. Stacionárius körülmények között nagyobb az izomerizációra nézve a pórusdiffúziós gátlás, mint amikor polimer még nincs jelen a katalizátoron. A diffúziós gátlás fokozódásából kiszámítottuk a katalizátor pórusainak lezárultságát, ebből pedig a fizikailag adszorbeált polimer mennyiségét. A kapott érték jól egyezett az 1.-ben ismertetett módon számítottunk; ugyanis az adszorbeált polimernek mintegy elegendő, elegendő része van csak kemisorbeálva, a többi mint fizikailag adszorbeált bevonat, a pórusokat szűkíti le.
15. A n-bután izomerizációja alumíniumoxid katalizátoron is ugyanolyan mechanizmussal megy végbe mint alumínoszilikát katalizátor esetében.

16. Megállapítottuk, hogy a n-butének egymásba történő izomerizációja egy jól mérhető termodinamikai egyensúlyi összetételig megy végbe és hogy az

1-butén \rightleftharpoons cisz-2-butén 1 és a

cisz-2-butén \rightleftharpoons transz-2-butén 2 reakciókra gáz-fázisban

$$\Delta G_1^0 = - 1769 + 1,86 T \quad \text{és}$$

$$\Delta G_2^0 = - 805 + 0,48 T .$$

Ez a két egyenlet a megfelelő szabad entalpia változásokat /cal/gmol-ban/ helyesen adja meg 0° és 200° között, ha a nyomás kisebb mint 10 atm.

17. A n-butén i-buténné is izomerizálódik. Az i-butén nagyobb része polimerizálódik, kisebb része i-buténná hidrogéneződik. A n-butén hidrogéneződése azonos körülmények között ennél 8-szor lassabb. Mind a két reakcióban hidrogén átadás történik a jelenlevő polimer és a megfelelő butén között. Azonos hőmérsékleten ennél a hidrogénezésnél a n-butének átizomerizálódása 5 nagyságrenddel gyorsabb.

Köszönetnyilvánítás .

Köszönetemet fejezem ki Dr. Schay Géza akadémikusnak, aspiráns vezetőnek, aki munkámat gondos figyelemmel kísérte és tanácsaival igen nagy segítséget nyújtott. Engelhardt József tudományos munkatársának és Szatmáryik Ilona technikusnak a nagyszámú gázkromatográfiás elemzés elvégzéséért mondok köszönetet, valamint megköszönöm közvetlen munkatársaimnak, Frenszler Imre tudományos segédmunkatársnak és Kéri Iuréné laboránsnak a kísérletekkel kapcsolatos odaadó és gondos munkájukat.

Irodalom.

1. G. Egloff, G. Mulla, V.I. Komarevsky: Isomerization of pure hydrocarbons, New York 1942.
2. G. Egloff, G. Mulla: Alkylation of alkanes, New York 1948.
3. A.N. Sachanen: Conversion of petroleum, New York 1948.
4. R.E. Kirk, D.F. Othmer: Encyclopedia of chemical technology, New York 1947.-1956.
5. V. Haensel: Catalytic cracking of pure hydrocarbons; Adv. Cat., vol. 3. 1951.
6. F.H. Bennett: Hydrocarbon catalysis: Catalysis, vol. 6. 1958.
7. V.M. Ipatieff, L. Scherling: Alkylation of isoparaffins; Adv. Cat., vol. 1. 1948.
8. H. Pines: Isomerization of alkanes; Adv. Cat., vol. 1. 1948.
9. B.L. Evering: Commercial isomerization; Adv. Cat., vol. 6. 1954.
10. A.A. Morton, M.E.T. Holden; J.Am.Chem.Soc. 69, 1675 /1947/
11. B.S. Greensfelder, H.H. Yoge, G.M. Good: Ind.Eng.Chem. 41, 2573-84 /1949/
12. F.C. Whitmore: J.Am.Chem.Soc. 54, 3274-83 /1932/; Ind. Eng.Chem. 26, 94-5 /1934/; Chem.Eng.News 26, 668-74 /1947/
13. R.C. Hansford, F.C. Waldo, L.C. Drake, R.E. Donig: Ind.Eng.Chem. 44, 1108-13 /1952/
14. R.L. Durwell, G.B. Gordon: J.Am.Chem.Soc. 70, 3128-32 /1948/
15. W.B. Reynolds, E.W. Cotten: Ind.Eng.Chem. 42, 1905 /1950/
16. F.C. Whitmore, R.B. Stahly: J.Am.Chem.Soc. 67, 2158-60 /1945/
17. R.G. Heilighmann: Polymer Sci. 4, 183-202 /1949/
18. R.W. Kennedy: Catalytic Alkylation of Paraffins with Olefins; Catalysis, vol. 6. /1958/

19. J.W. Otvos, A.P. Stevenson, C.D. Wagner, O.J. Beeck: J. Am. Chem. Soc. 73, 5741-6 /1951/
20. E.J.S. Dewar: J. Chem. Soc. 1946, 406-8
21. J. Turkevich, R.K. Smith: Nature, 157, 874 /1946/
22. H.C. Brown, J.D. Brady: J. Am. Chem. Soc. 74, 3570-82 /1952/
23. A.A. Petrov, A.V. Frost, M.I. Batuev: Izvestiya Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk 1951, 745-52
24. S. Winstein, B.K. Morse: J. Am. Chem. Soc. 74, 1133-9 /1952/
25. H.C. Mansford: Ind. Eng. Chem. 39, 849-52 /1947/
26. G. Matignon, H. Moureu, E. Dodé: Bull. soc. chim. [5]. 2, 1169-81 /1935/
27. E.W. Tinsley: Disc. Faraday Soc. No. 8. 270 /1950/
28. T.H. Milliken, G.A. Mills, A.G. Oblad: Disc. Faraday Soc. No. 8. 279-90 /1950/
29. C.L. Thomas: Ind. Eng. Chem. 41, 2564-73 /1949/
30. V.I. Oborin: Zhur. Obshch. Khim. 18, 612-28 /1948/
31. Nabuto Ohta: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 51, 139-41 /1948/
32. M.M. Egorov, Ju.A. Zarafjants, V.P. Kiselev, E.G. Krasilnikov: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 120, 326-9 /1958/
33. P.G. Ciapetta: Ind. Eng. Chem. 45, 159-65 /1953/
34. H.A. Benesi: J. Phys. Chem. 61, 970-3 /1957/
35. C. Walling, J. Am. Chem. Soc. 72, 1164-8 /1950/
36. H. Weil-Balherbe, J. Weiss: J. Chem. Soc. 1948, 2164
37. A.G. Oblad, T.H. Milliken, G.A. Mills: Adv. Cat. vol. 3. 1951.
38. G.A. Mills, E.H. Rodecker, A.G. Oblad: J. Am. Chem. Soc. 72, 1554-60 /1950/
39. V.V. Sosnetkin, O.E. Morozova, A.J. Antonova: Trudi Inst. Nefti Akad. Nauk. S.S.S.R. 6, 100-6 /1956/
40. R.C. Zabor, P.E. Kemett: J. Am. Chem. Soc. 73, 5639-43 /1951/

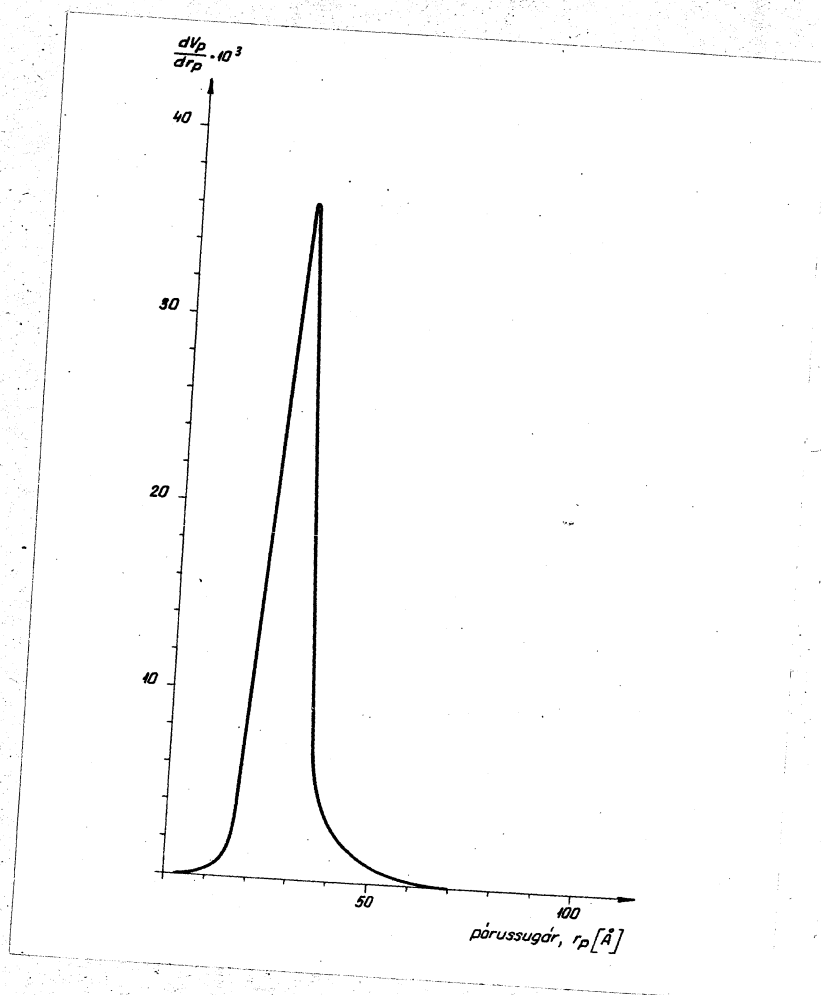
41. D.S. McIver, F.E. Bennett, H.S. Frank: J. Phys. Chem. 62, 935-42 /1958/
42. H.S. Bloch, H. Pines, L. Schmerling: J. Am. Chem. Soc. 68, 193 /1946/
43. Z.A. Markova: Optika i Spektroszkopija 2, 814-6 /1957/
44. G. Egloff, J.C. Morrell, C.L. Thomas, H.S. Bloch: J. Am. Chem. Soc. 61, 3571-80 /1939/
45. B.S. Greensfelder, H.H. Voge: Ind. Eng. Chem. 37, 514-20 /1945/
46. B.S. Greensfelder, H.H. Voge: Ibid. 37, 983-8 /1945/
47. B.S. Greensfelder, H.H. Voge: Ibid. 37, 1038-43 /1945/
48. B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good: Ibid. 37, 1168-76 /1945/
49. R.C. Mansford: Adv. Cat. vol. 4. 1952.
50. H. Pines, H.C. Wackher: J. Am. Chem. Soc. 68, 2518-21 /1946/
51. B.A. Kazanskij, M.G. Rosengart: Dokl. Akad. Nauk. S.S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk. 1941, 115-20
52. H.H. Voge, G.M. Good, B.S. Greensfelder: Ind. Eng. Chem. 38, 1033-40 /1946/
53. Fojos F., Kalló D., Engelhardt J.: Magy. Kém. F. 65, 132-8 /1959/
54. F.E. Condon: Catalytic Isomerization of Hydrocarbons: Catalysis. Vol. C. /1958/
55. Kalló D., Pressler I.: M.T.A. K.K.K.I. Köz. /köz. és
slatt/
56. T.V. Antipina, O.V. Isajev: Zbur. Fiz. Khim. 31, 2072-84 /1957/
57. H. Lux: Anorganisch chemische Experimentierkunst. Leipzig. 1954.
58. H.M. Hulburt: Ind. Eng. Chem. 36, 1012 /1944/: Ibid. 37, 1063 /1945/
59. E.R. Gilliland: Ind. Eng. Chem. 26, 681 /1934/
60. F.D. Rossini: Chemical Thermodynamics. New York. 1950.

61. C.A. Hougden, K.M. Watson: Chemical Process Principles, New York. 1950.
62. A.A. Balandin: Adv. Cat. Vol. 10. 1958.
63. Pajes F.: Szorpció és szorpcióssebesség mérése dinamikus módszerrel. Kandidátusi értekezés. 1957.
64. J.L. Franklin, D.E. Nicholson: J.Phys.Chem. 60, 59-62 /1956/
65. K.E. Nelson, W.J. Hines, M.D. Grimes, D.E. Smith: Analytical Chem. 32, 1110-14 /1960/
66. Habuto Ohta: J.Chem.Soc. Japan, Ind.Chem.Sect. 51, 21-3 /1948/
67. L. Schmerling, V.N. Ipatoff: Adv.Cat. Vol. 2. 1950.
68. A.G. Chlad, G.A. Mills, H. Heinemann: Polymerization of Olefins; Catalysis. Vol. 6. 1958.
69. C. Beeck, J.W. Ötvös, D.P. Stevenson, C.D. Wagner: Brookhaven Conf. Rept. BNL.-C-8. Isotopic Exchange Reactions and Chemical Kinetics, Chem.Conf. No. 2. 27-43 /1948/
70. C. Beeck, J.W. Ötvös, D.P. Stevenson, C.D. Wagner: J.Chem.Phys. 17, 418-9 /1949/; Ibid. 17, 419-20 /1949/
71. G.M. Good, R.H. Voge, B.S. Greensfelder: Ind.Eng.Chem. 39, 1032-6 /1947/
72. C.D. Hodgman, R.C. Weast, S.M. Selby: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland. 1957.
73. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Bd. I. Erstes Ergänzungswerk. Berlin. 1928.
74. M. Boudart: Industrie chimique Belge, T.IXIII. No. 4. 383-96 /1956/
75. J. Tschernitz, S. Bornstein, R.B. Beckmann, C.A. Hougden: Trans.Am.Inst.Chem.Engrs. 42, 883-903 /1946/
76. Am.Szab. 2,330.115.
77. Am.Szab. 2,388.510.
78. Kh.J. Aresidze, E.K. Tsvartkiladze: Zsur.prikl.khim. 21, 281-3 /1948/

79. R.G. May, J. Coull, P.H. Emmett: Ind. Eng. Chem. 41, 2809-14 /1949/
80. G.H. Twigg: Proc. Roy. Soc. /London/. A 178 106-17 /1941/
81. V. Zsarkova, V. Moldavskij: Zsur. obscszej khim. 17, 1268-76 /1947/
82. T.I. Taylor, V. Dibeler: J. Phys. & Colloid Chem. 55, 1036-66 /1951/
83. H.H. Voge, H.C. May: J. Am. Chem. Soc. 68, 550-3 /1946/
84. J.H. Perry: Chemical Engineers' Handbook. New York. 1953.
85. H.M. Spencer: J. Am. Chem. Soc. 67, 1859-60 /1945/
86. K.S. Pitzer: Chem. Rev. 27, 39 /1940/
F.D. Rossini, E.J.R. Prosen, K.S. Pitzer: J. Research Natl. Bur. Standards, 27, 529 /1941/
87. H.A. Lange: Handbook of Chemistry. Sandusky. 1952.
88. J.H. de Boer, R.J.A.M. van der Borg: Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. Ser. B. 62, 308-14 /1959/
89. Nagy F., Horányi Gy., Kalló D.: Magyar. Kém. F. /közlés alatt/
90. A. Wheeler: Adv. Cat. vol. 3. 1951.
91. F.B. Weiss, E.W. Swegler: J. Phys. Chem. 59, 823-6 /1955/
92. E.W. Thiele: Ind. Eng. Chem. 31, 916-20 /1939/
93. E. Wicke: Zeitschr. f. Elektrochem. 60, 774-82 /1956/
94. F.B. Weiss, C.D. Prater: Adv. Cat. Vol. 6. 1954
95. Fejes P., Schay G.: M.T.A. Kém. Tud. Oszt. Köz. 13, 179-99 /1960/
96. P. Fejes, J. Király, G. Bokay: Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. Bd. 300, Heft 1-2, 72-80 /1959/
97. C.H. Adams, H.H. Voge: J. Phys. Chem. 61, 722-7 /1957/
98. F.H. Gayer: Ind. Eng. Chem. 25, 1122-7 /1933/
99. A.G. Oblad, S.O. Hindin, G.A. Mills: J. Am. Chem. Soc. 75, 4096 /1953/

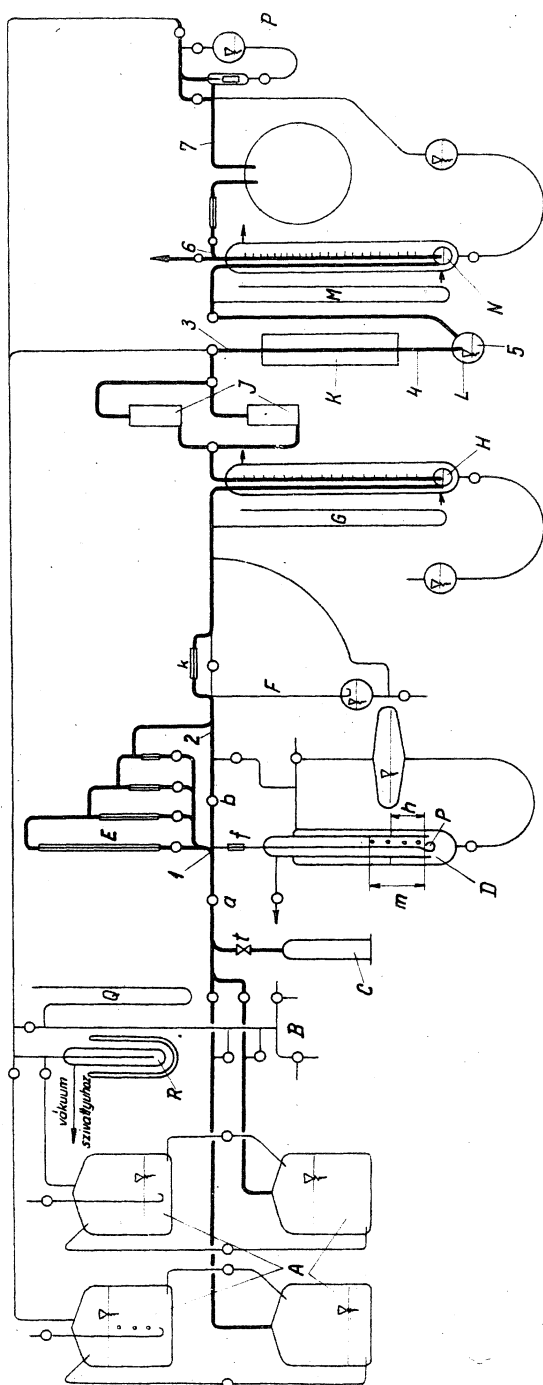
100. J.D. Danforth: J. Phys. Chem. 58, 1030-3 /1954/
101. Ad. Bond. 2, 353, 552.
102. Ad. Bond. 2, 395, 274.
103. G.A. Mills: Ind. Eng. Chem. 42, 182 /1950/

Ábragyűjtemény

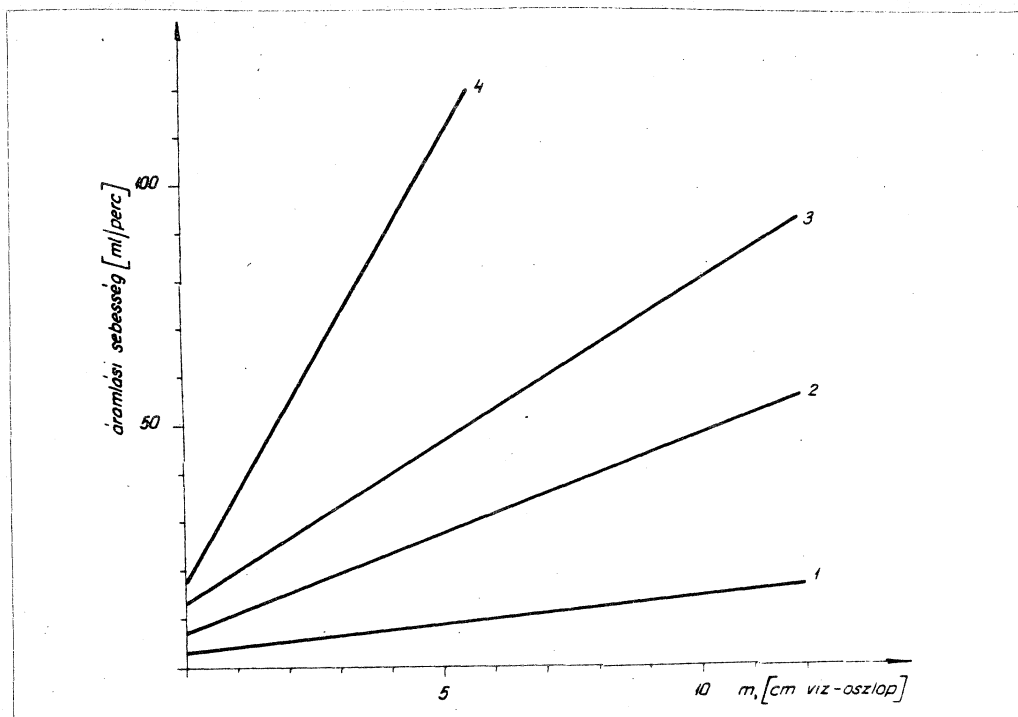


1. ábra

A katalizátor póruseloszlása.

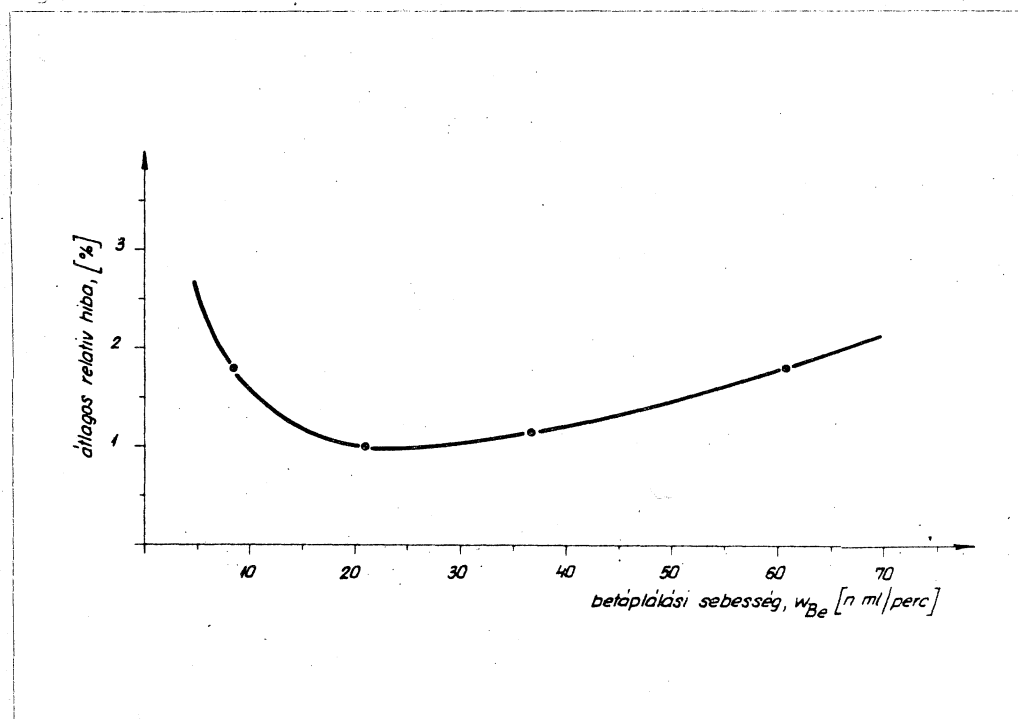


- A: Devil's palace system, 15 lit
 B: vacuum pump
 C: gas inlet
 D: differential manometer
 E: foam trap
 F: differential manometer
 G, H, Q: relative manometer
 I: silica gel drying agent
 J: silica gel drying agent
 K: reactor
 L: differential manometer
 M: differential manometer
 N: differential manometer
 O: differential manometer
 P: differential manometer
 R: vacuum pump
 S: differential manometer
 T: differential manometer
 U: differential manometer
 V: differential manometer
 W: differential manometer
 X: differential manometer
 Y: differential manometer
 Z: differential manometer



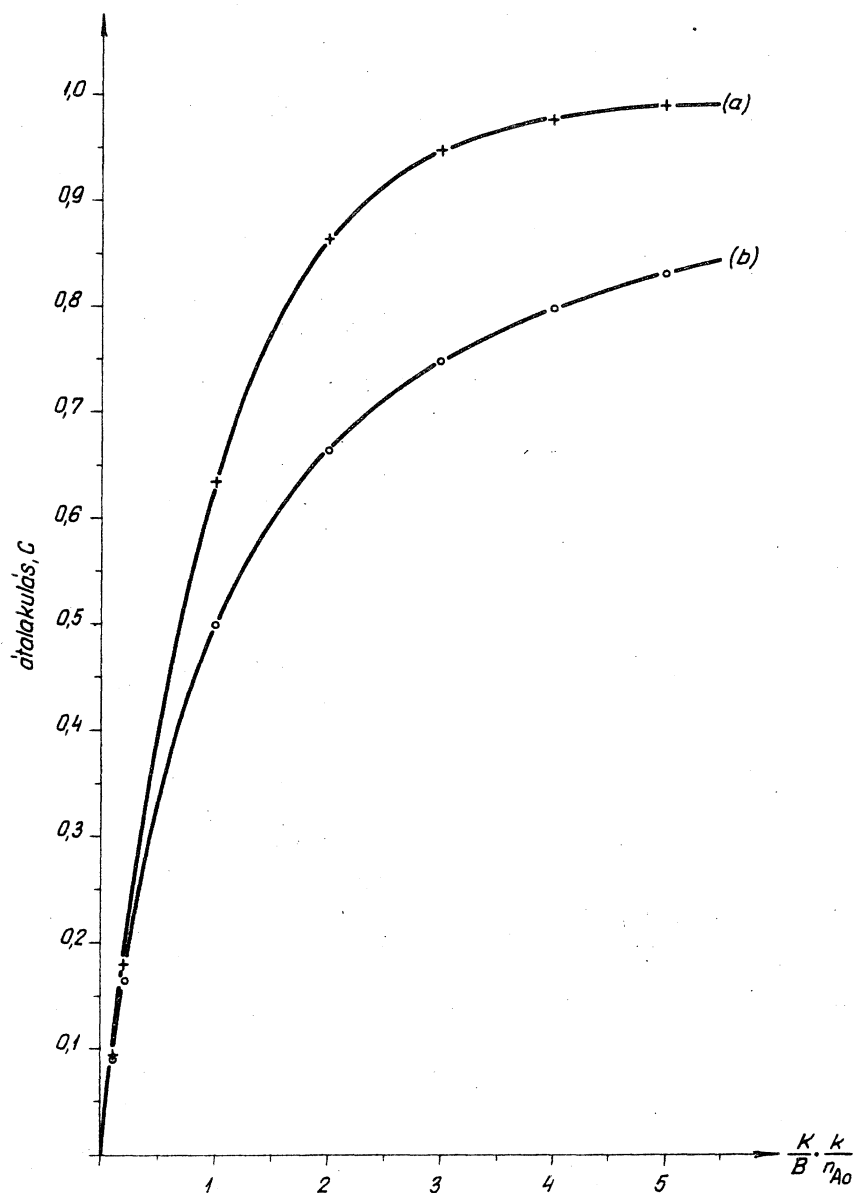
3. ábra

Differenciál manometrt működőképes különböző kapillárisokkal.
 n , az áramlási sebesség = /manometrt kapilláris fejtés/ -
 - /buboréknyomás/



4. ábra

Differenciál manometrt működésének pontossága.

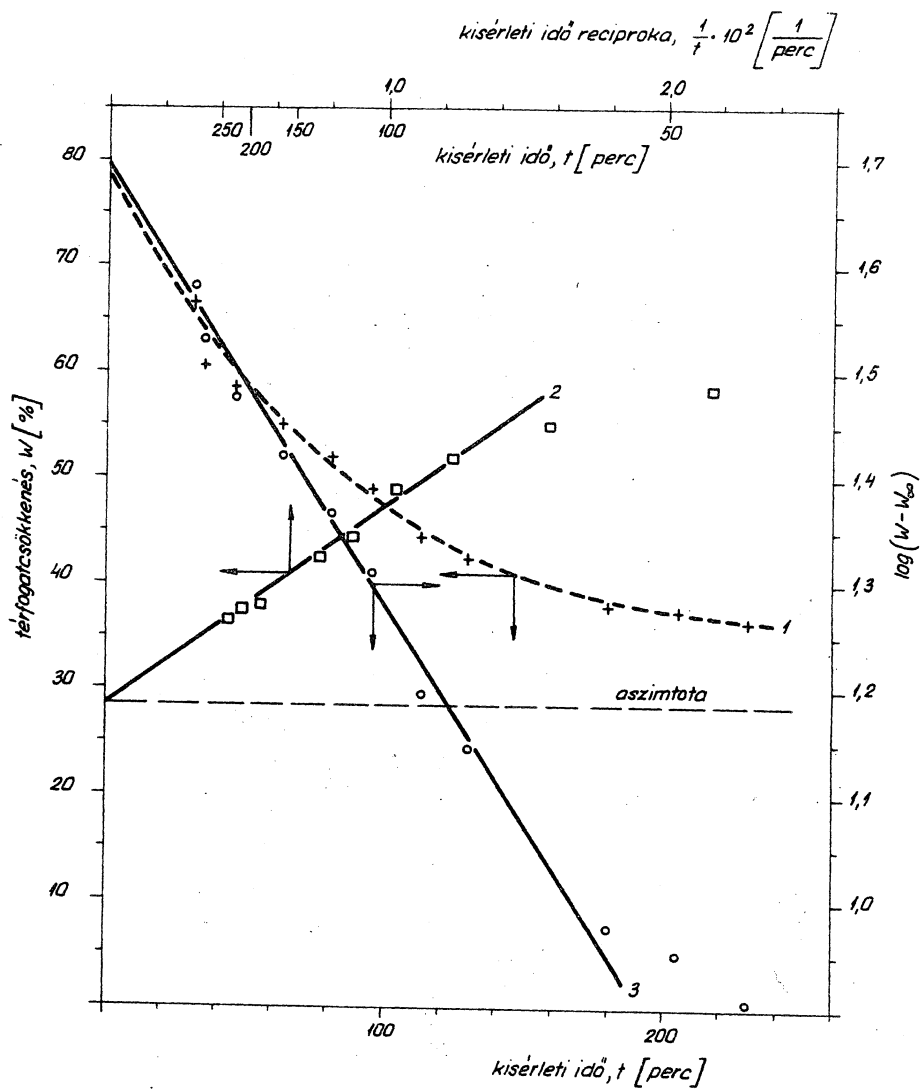


5. ábra

Koncentráció viszonyok folyamatos reaktorban.

/a/ ha nincs hosszirányú elkeveredés

/b/ ha homogén a koncentráció

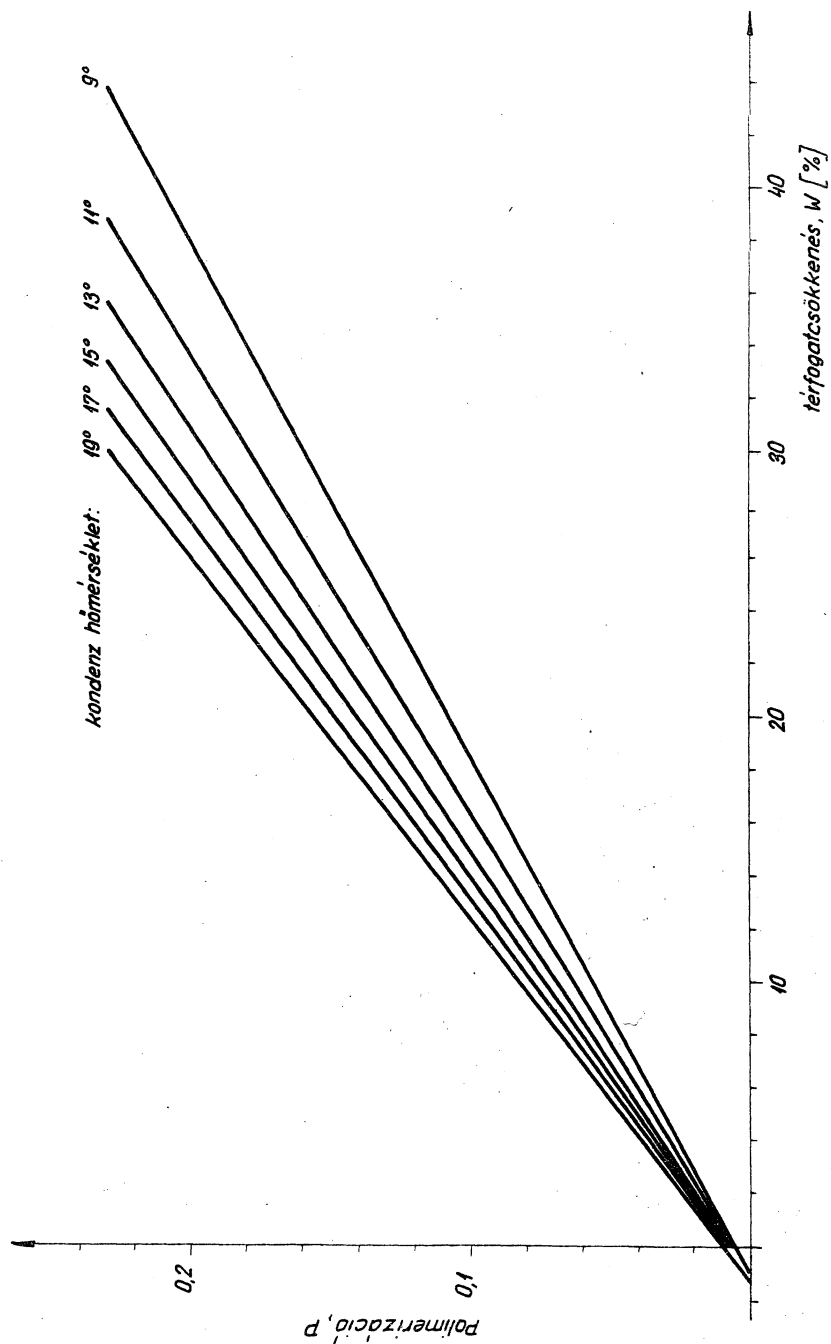


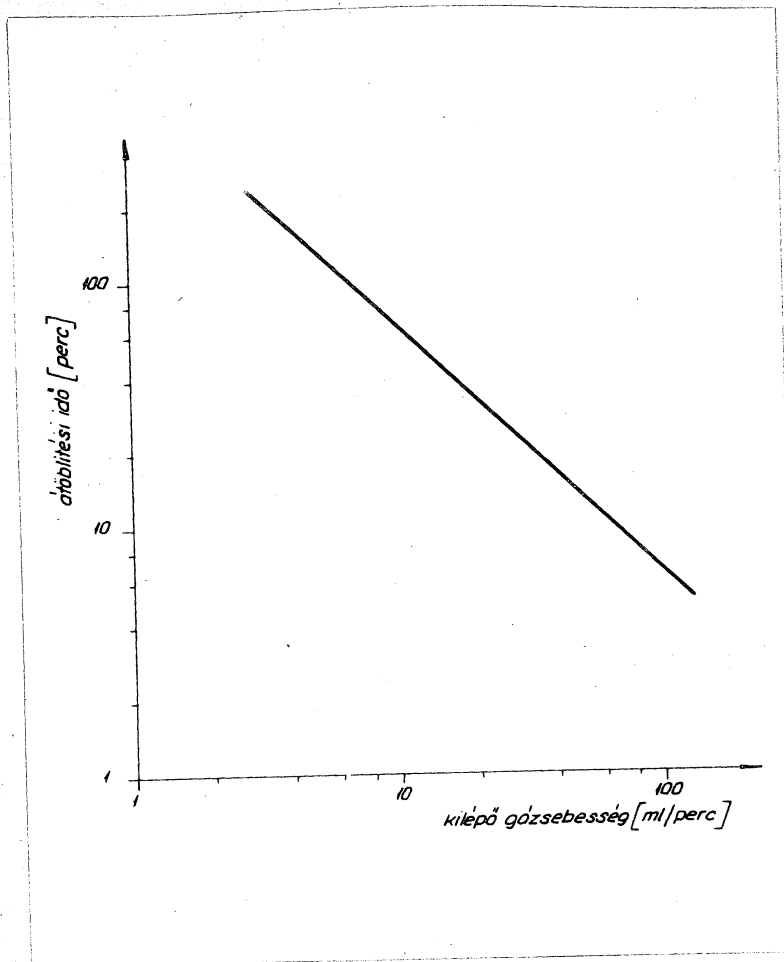
6. ábra

20.39. sz. polimerizáció kísérlet értékelése.

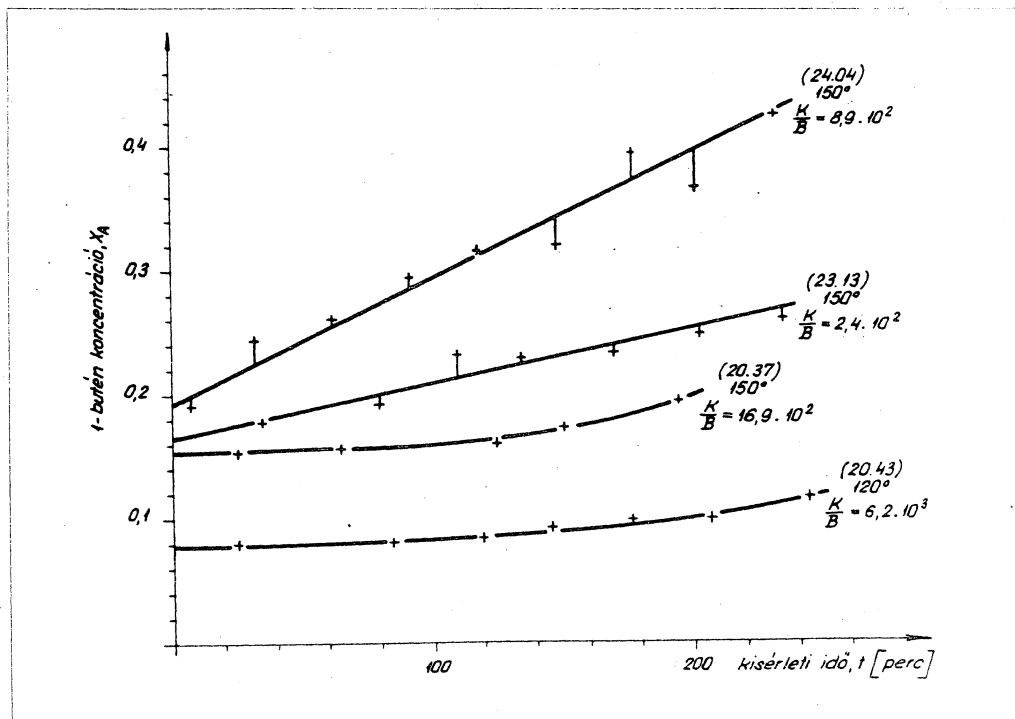
Hőmérséklet: 150°

$$\frac{K}{H} = 26,3 \cdot 10^3$$



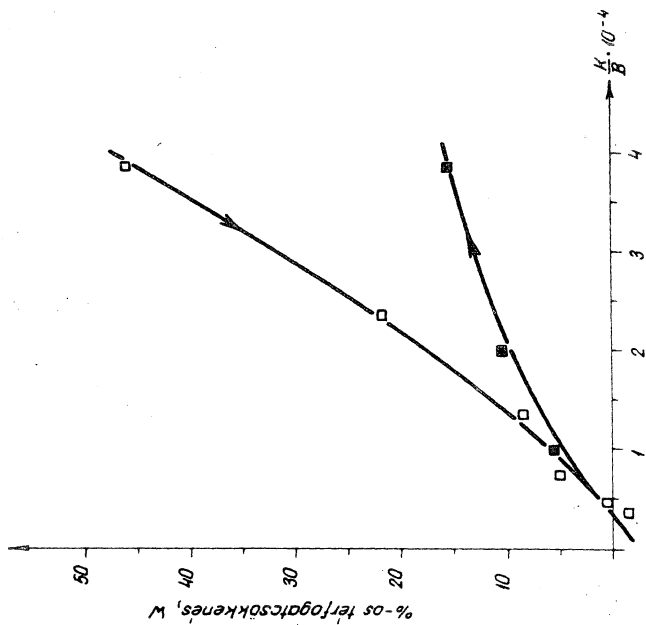
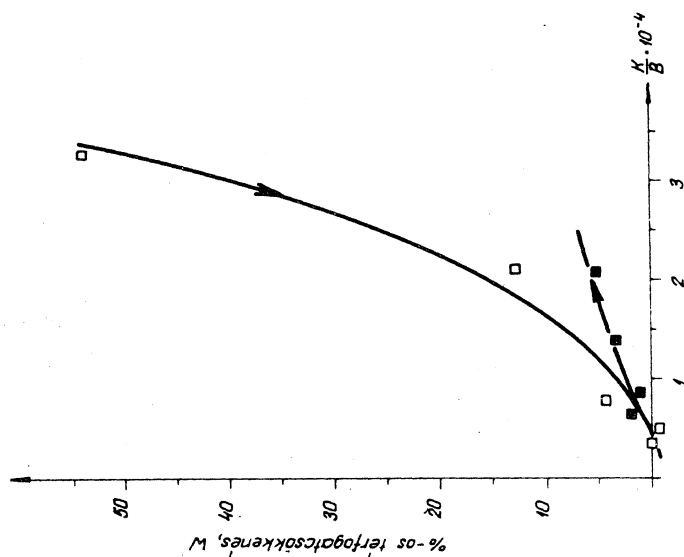


8. ábra
Holtfőz átbillítés.



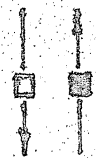
9. ábra

X_{A0} közvetlen meghatározása, ha $X_{A\infty}$ bizonytalan.



10. ábra

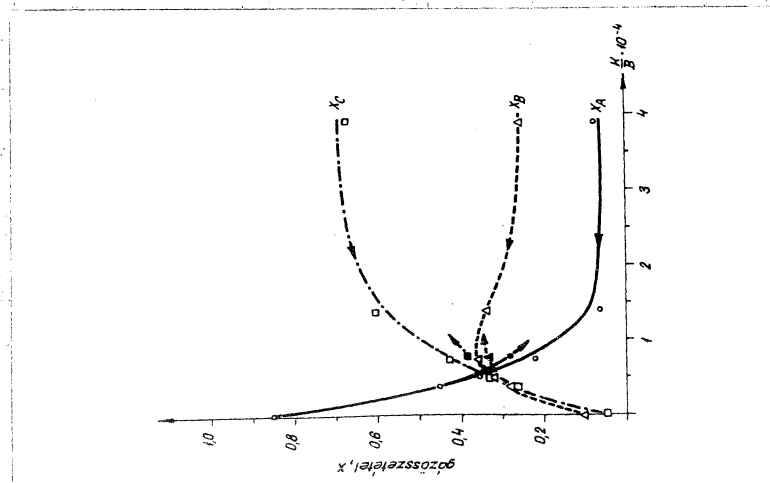
száraz levelek 60°C-on, 100% relatív páratartalom mellett, 20.14.20.22. és 24. órák között



száraz levelek 60°C-on, 100% relatív páratartalom mellett, 20.14.20.22. és 24. órák között

11. ábra

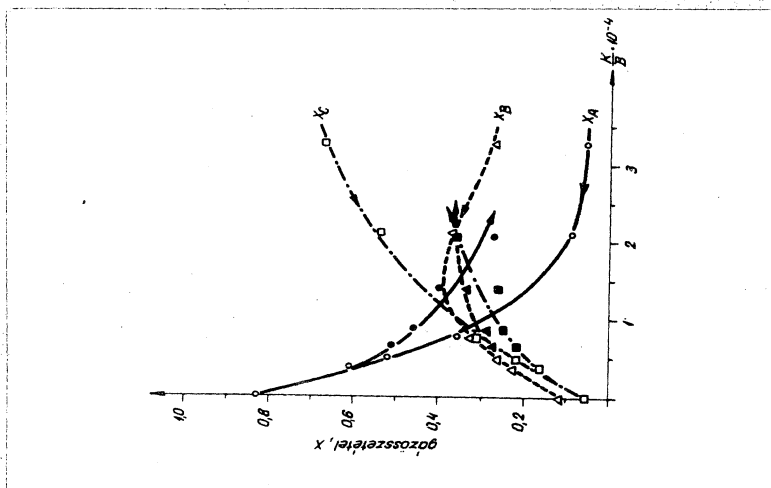
száraz levelek 60°C-on, 100% relatív páratartalom mellett, 20.14.20.22. és 24. órák között



12. диаг.

использовано 60% от
всего количества 20% от
всего количества

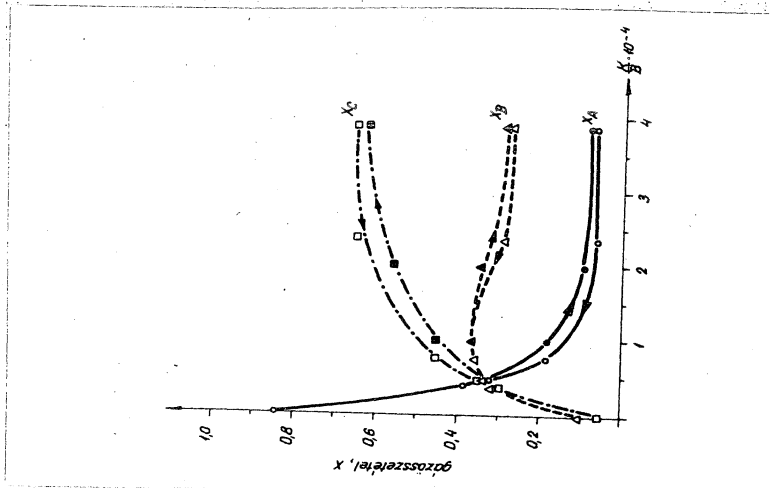
использовано 60% от
всего количества 20% от
всего количества



13. диаг.

использовано 60% от
всего количества 20% от
всего количества

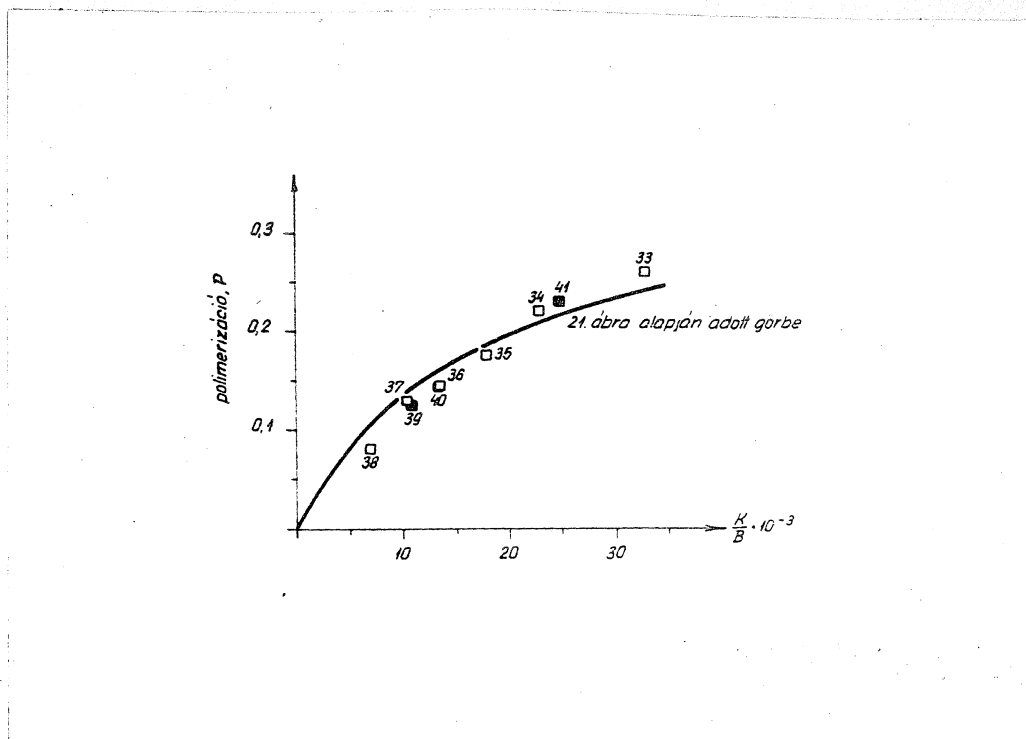
использовано 60% от
всего количества 20% от
всего количества



14. диаг.

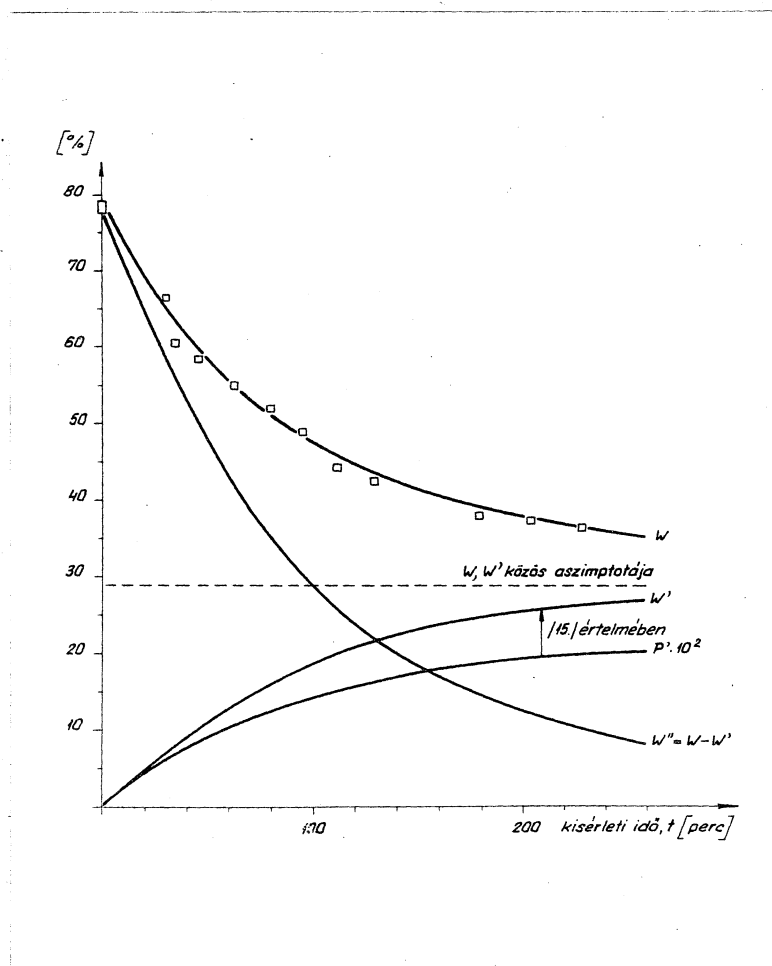
использовано 100% от
всего количества 50% от
всего количества

использовано 100% от
всего количества 50% от
всего количества



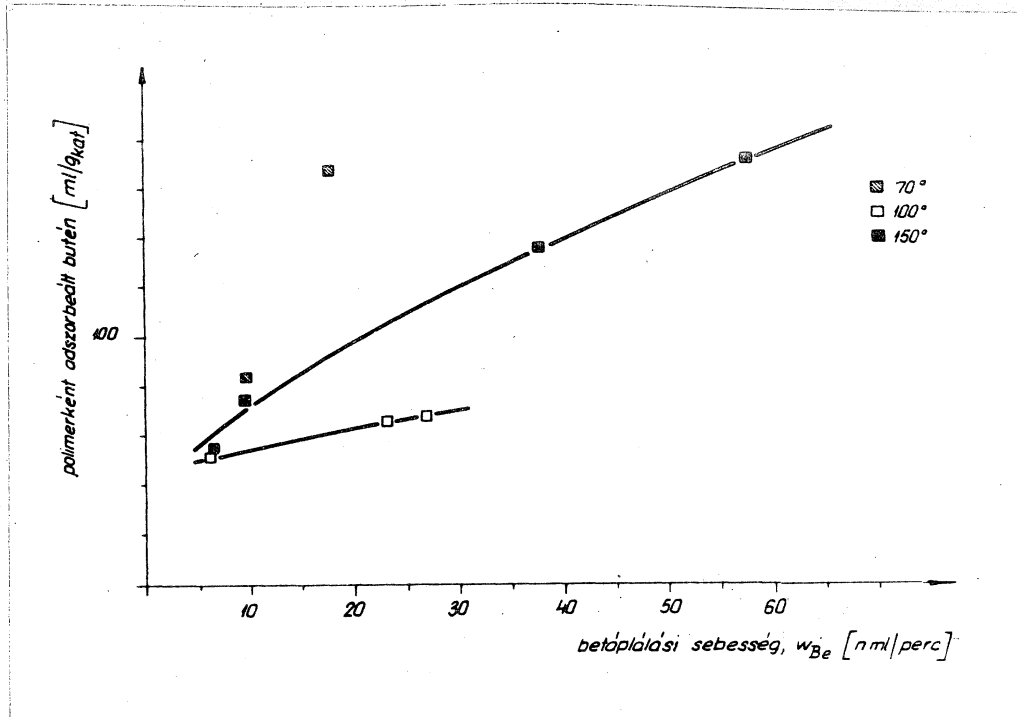
15. ábra

150°-on közvetlenül mért stacionárius polymerizáció.
19.33.-19.41. kísérlet



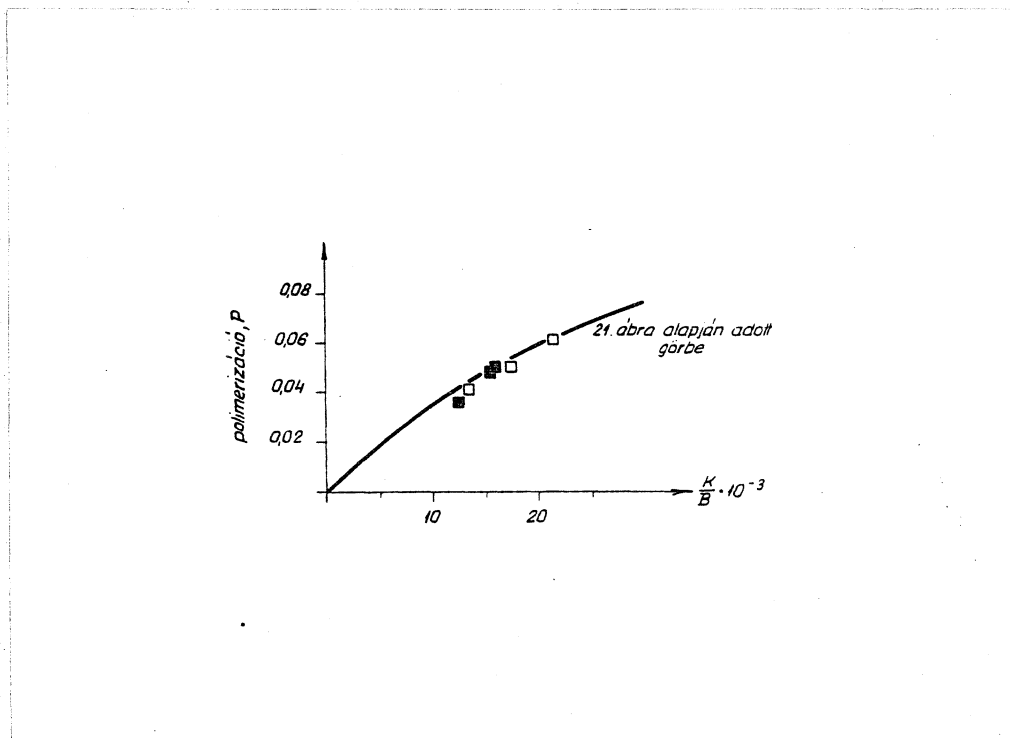
16. ábra

20.39. kísérlet



17. ábra

Az adszorbedt polimer mennyiségének függése a betéplési sebességtől.



18. ábra

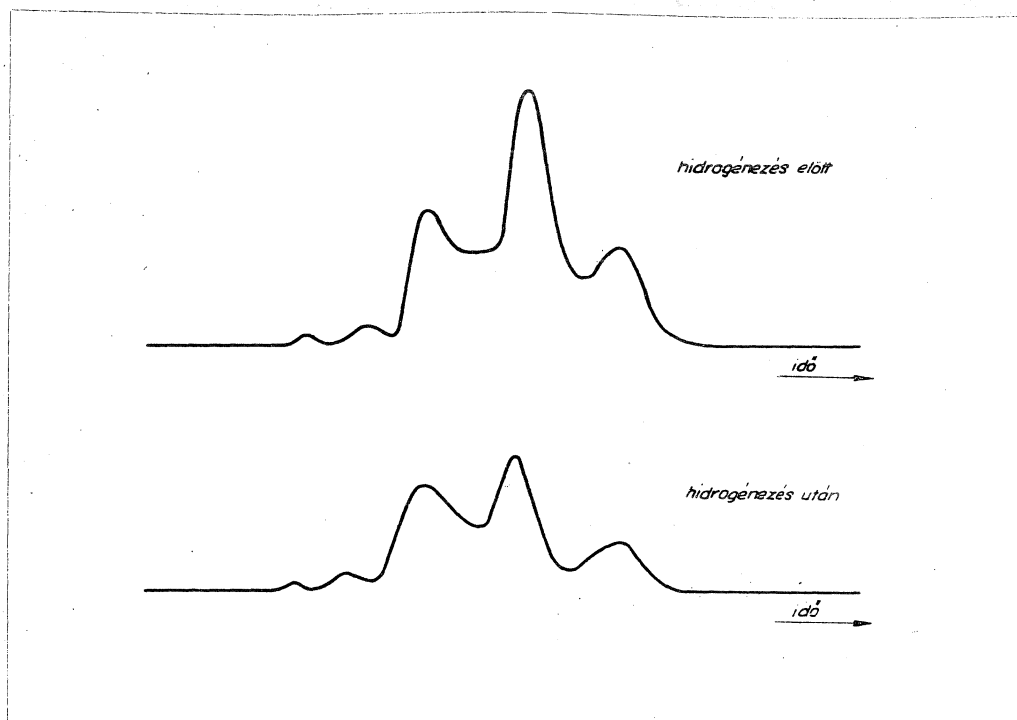
Stacionárius polimerizáció 100°-on.

Működési körülmény beosztása, %

1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-

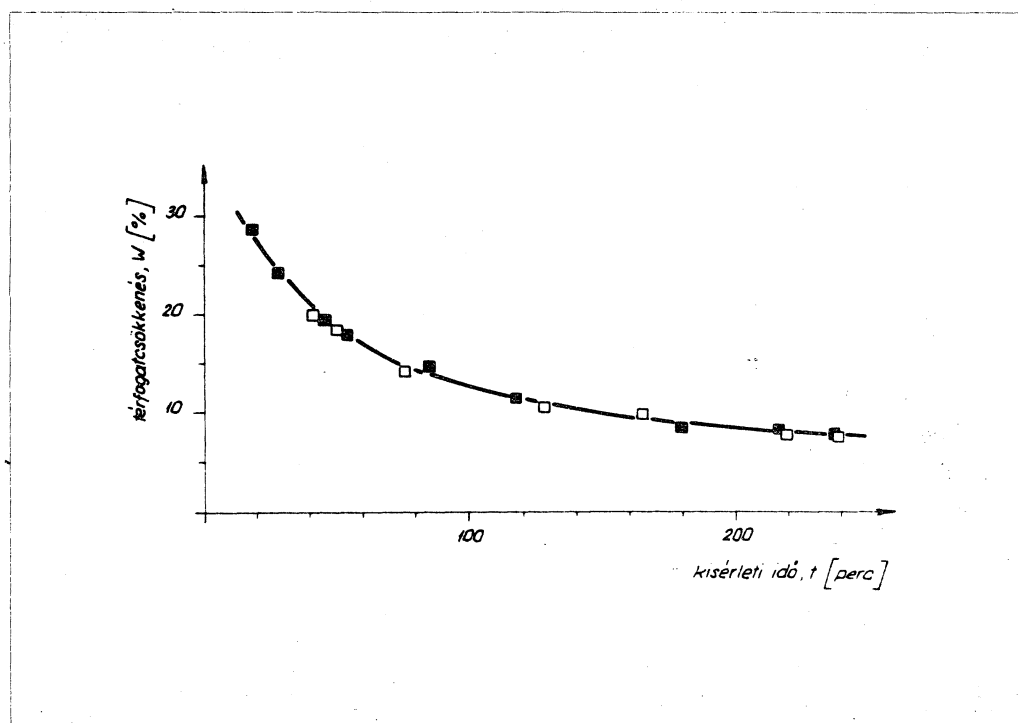
19.06., 19.10. Működés, □ - 1 64.0 10.3 5.7

19.31., 19.32. Működés, ■ - 1 35.2 24.0 40.0



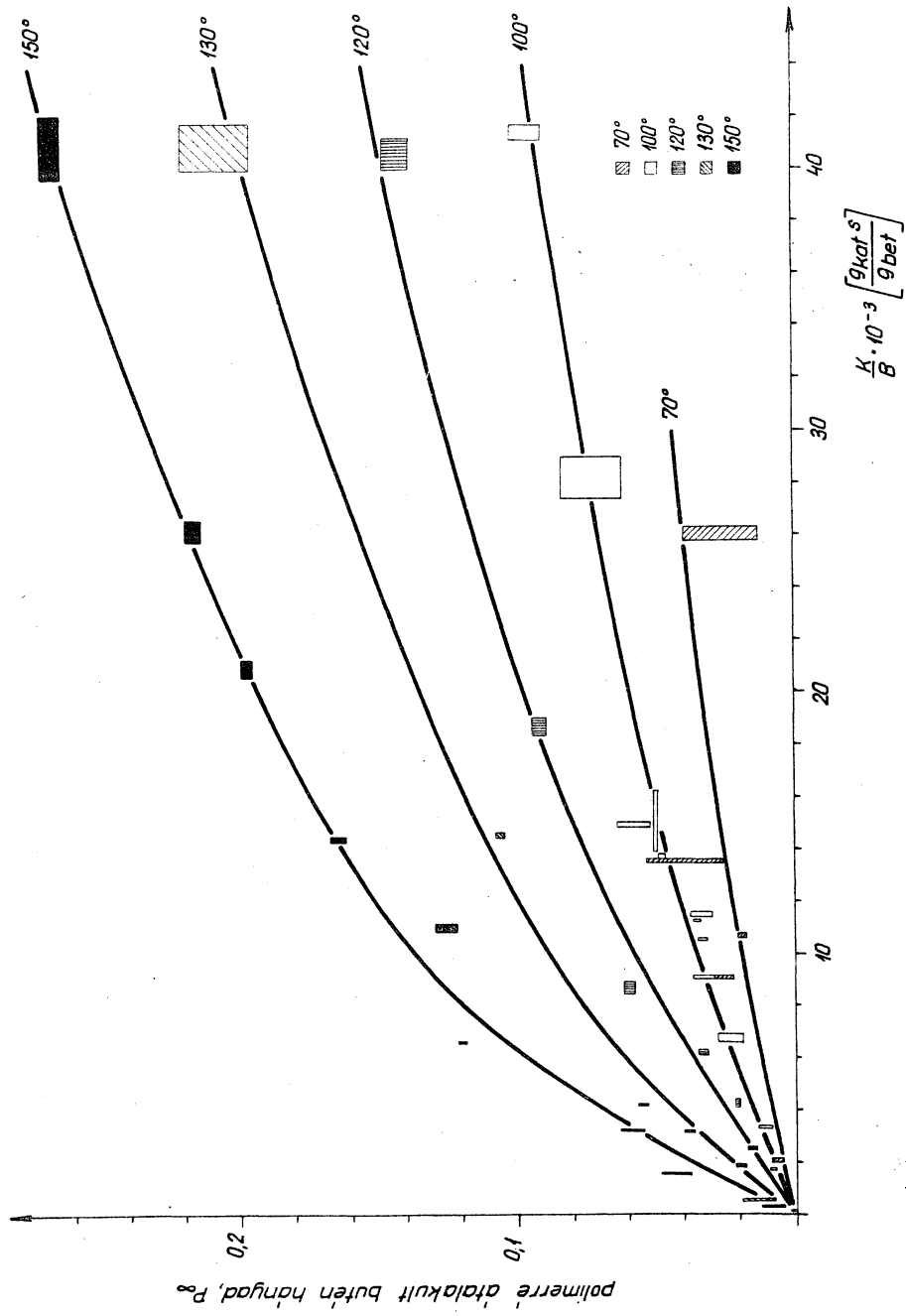
19. ábra

20.43. sz. 120° -os kísérlet C₆-os polimer frakciójának kromatogramja a relatív hővezetőképesség változásával jelölve.



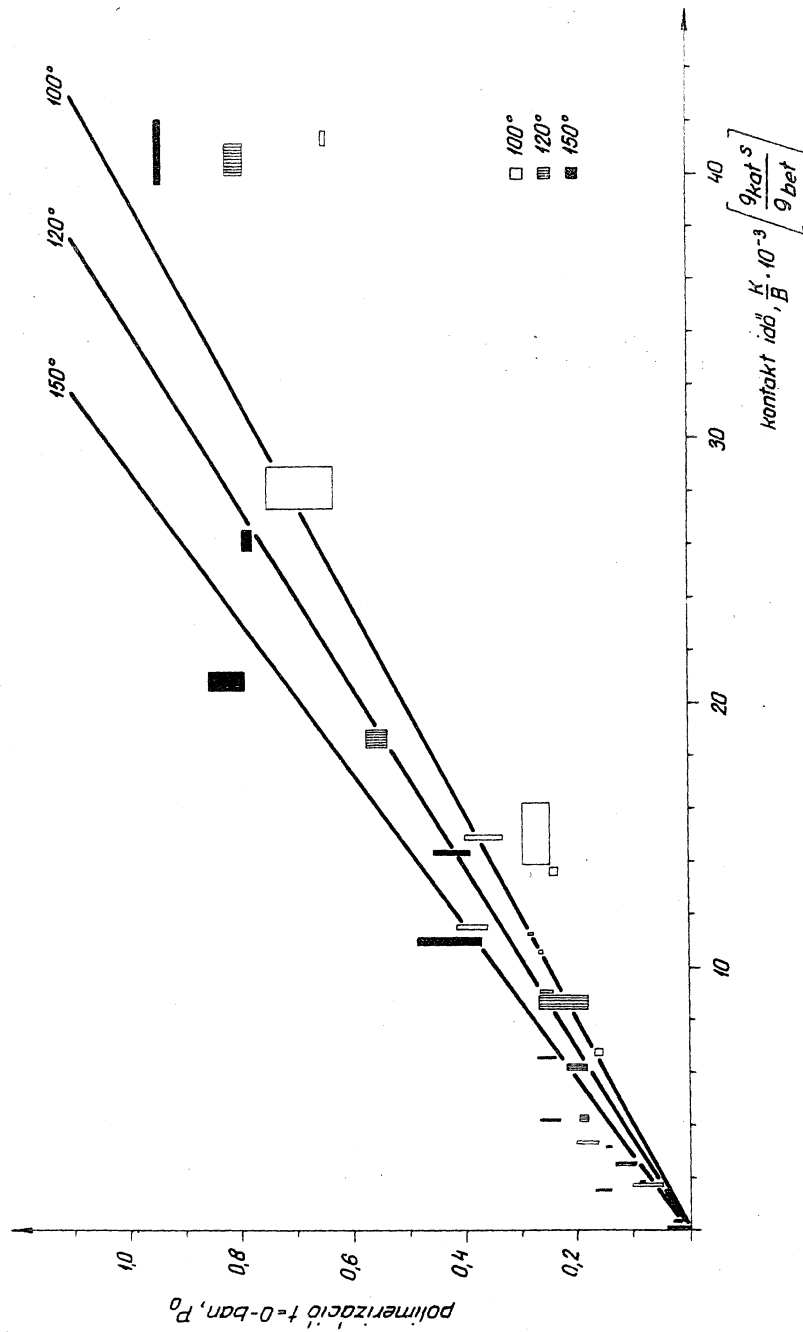
20. ábra

Katalizátor szennyezésének hatása a polimerizációra.



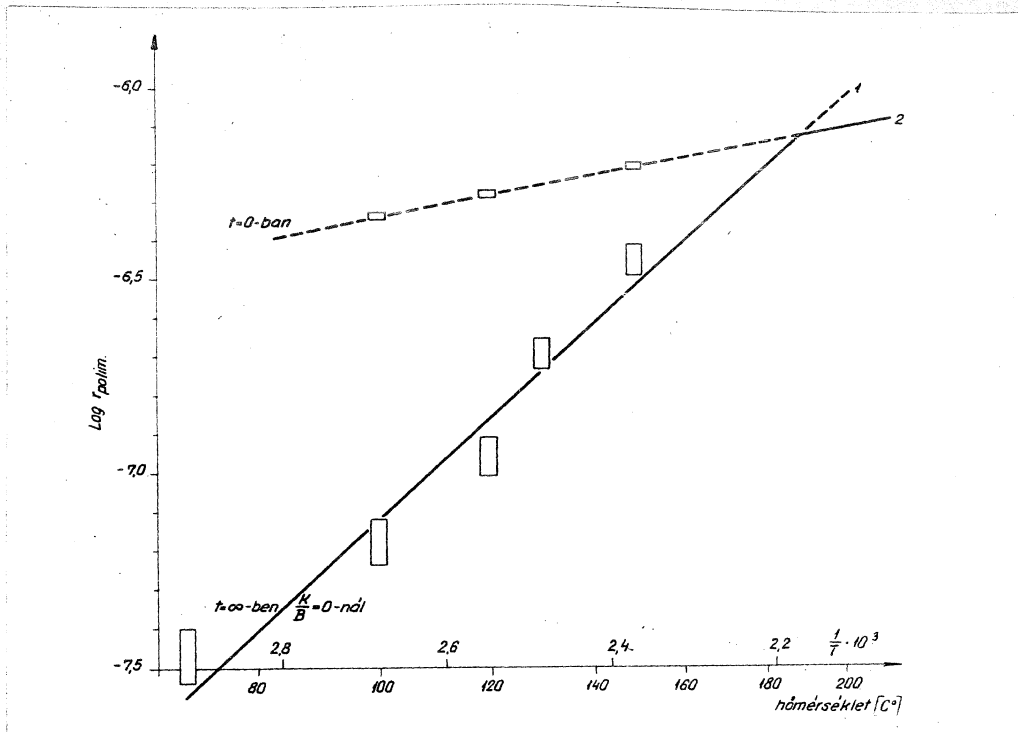
21. 1962

Содержание статьи и приложения к ней



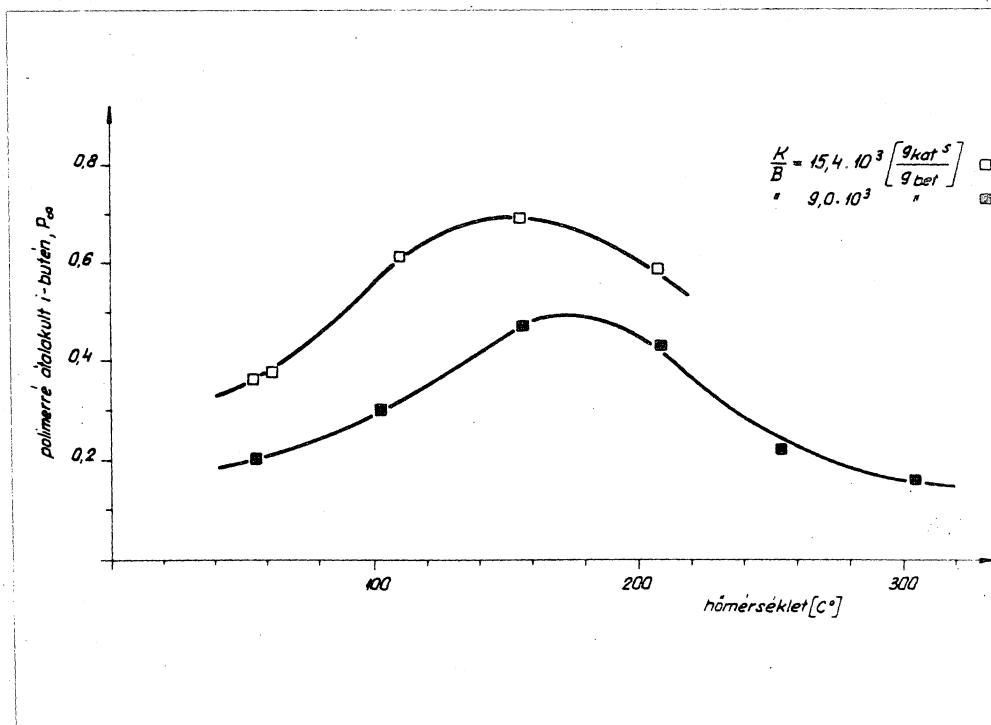
22. ábra

A felületi és belső hőmérséklet hatására a polimerizáció sebességének változása



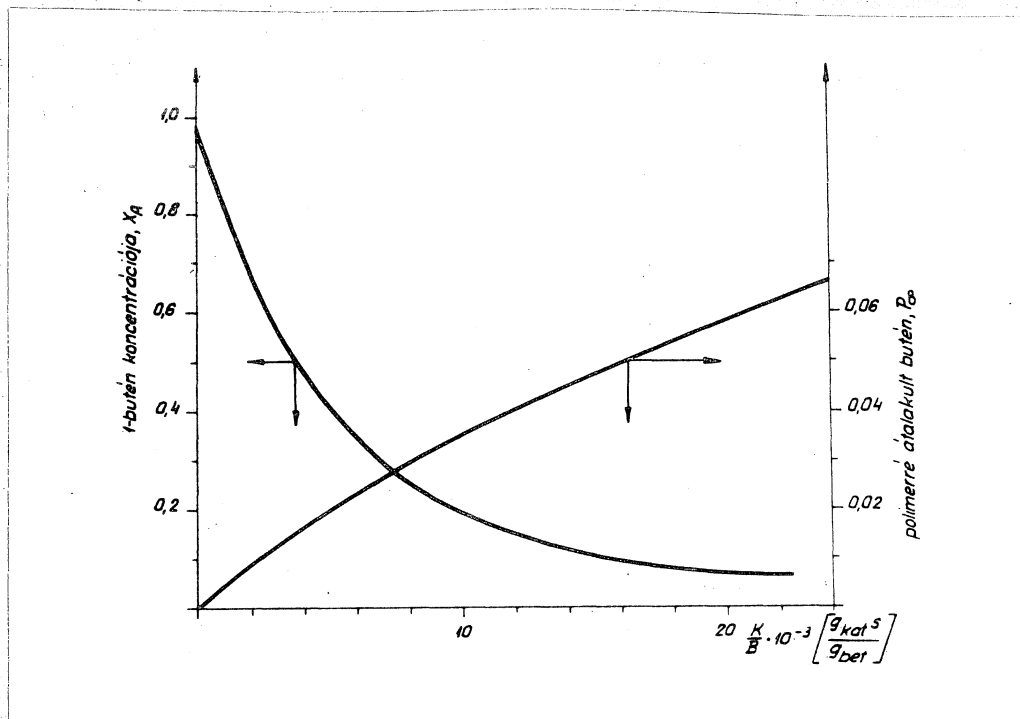
23. ábra

A polimerizáció sebességének függése a hőmérséklettől.



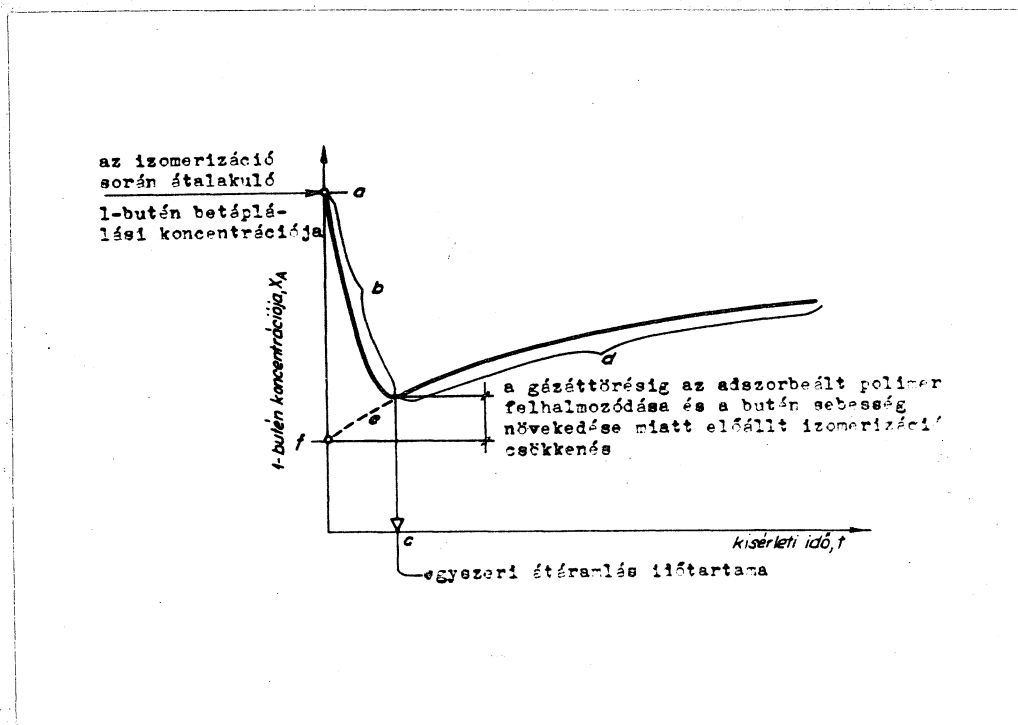
24. ábra

i-buten polimerizációjának változása a hőmérséklettel.



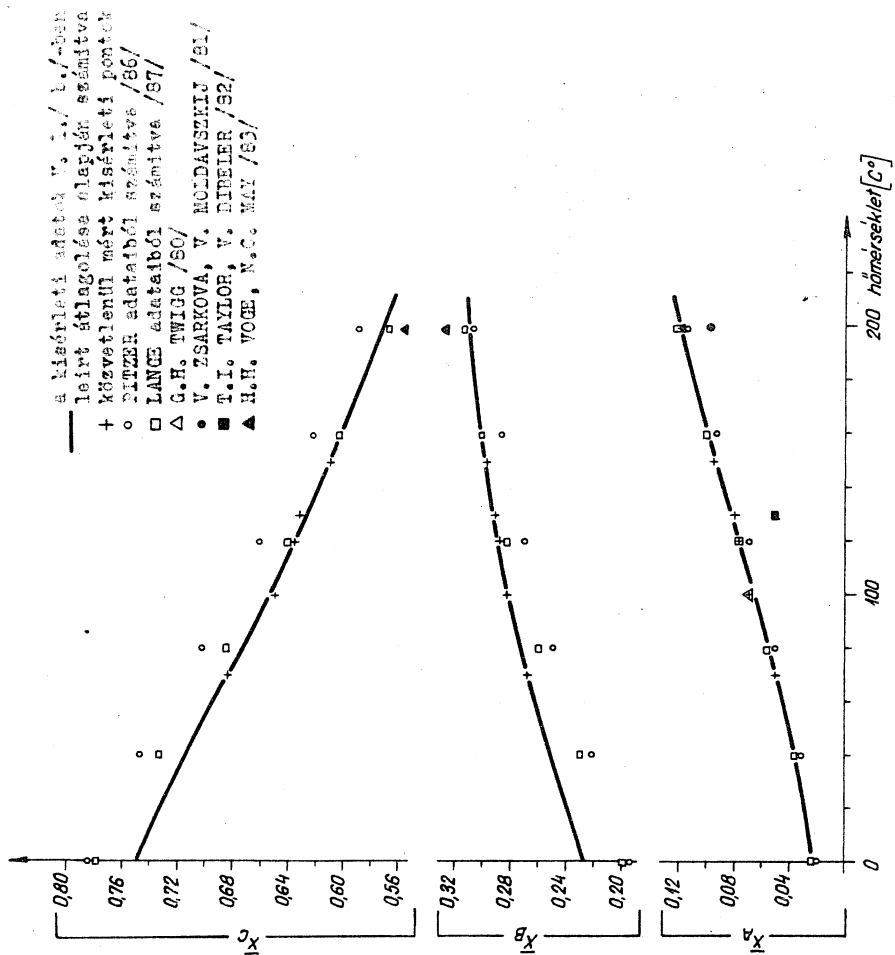
25. ábra

Stacionárius állapotban 100° -on párhuzamosan lejátszódó polimerizáció és izomerizáció.



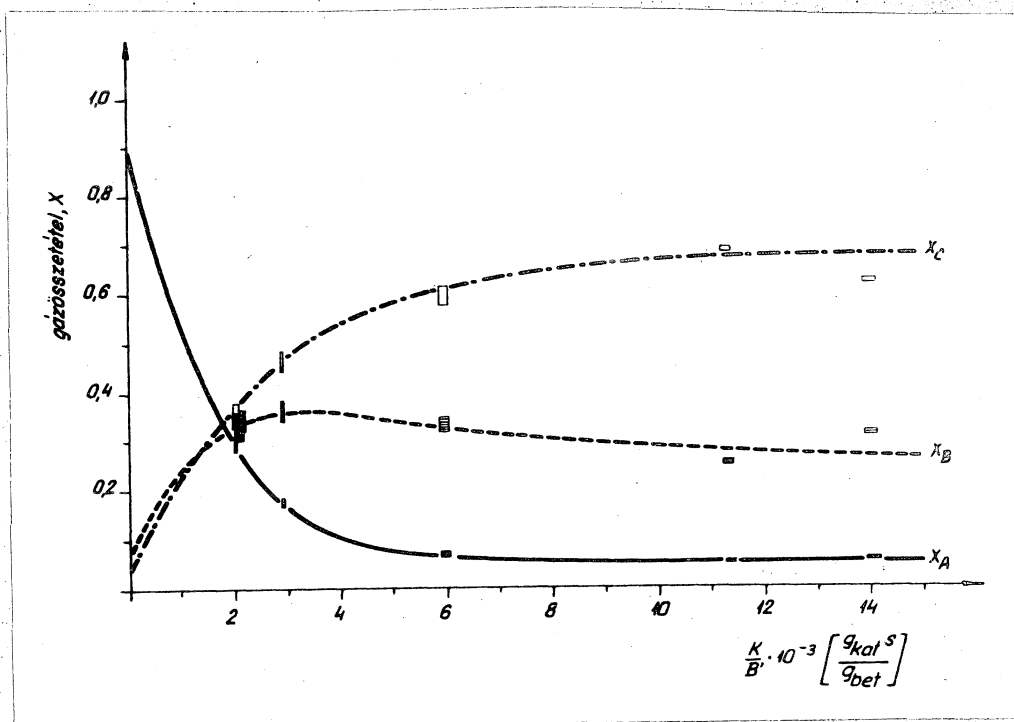
26. ábra

$t = 0$ -ban kapott izomerizációs adatok szemléltető értelmezése a kiindulási 1-buténre nézve.



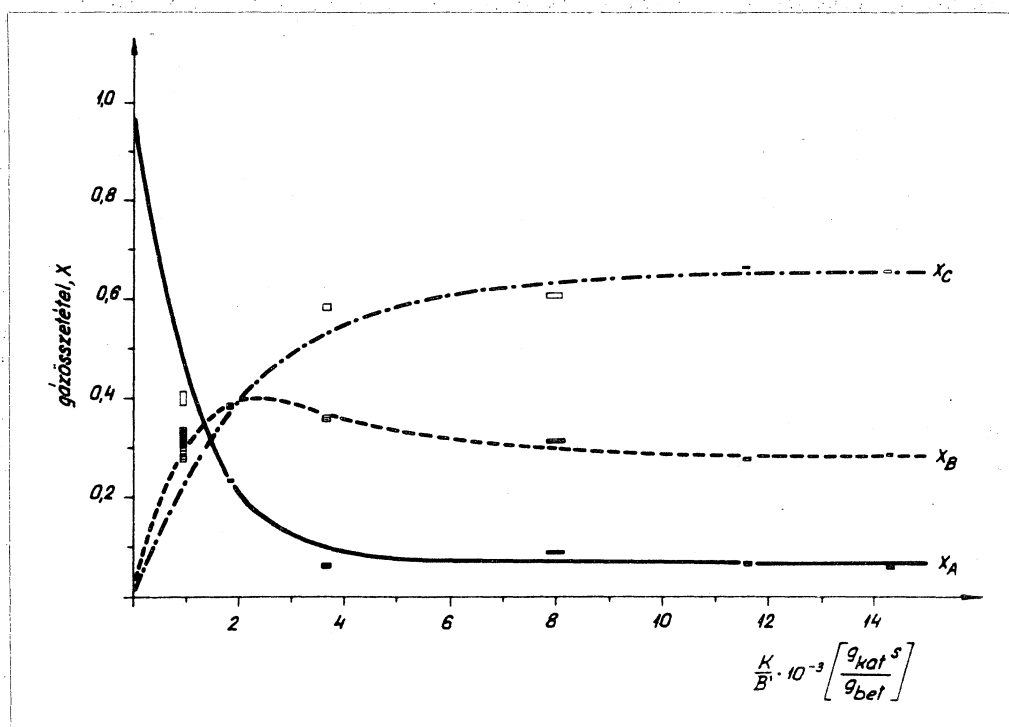
27. Ábra

Átlagolási eljárás alkalmazása hőkapacitás számítására



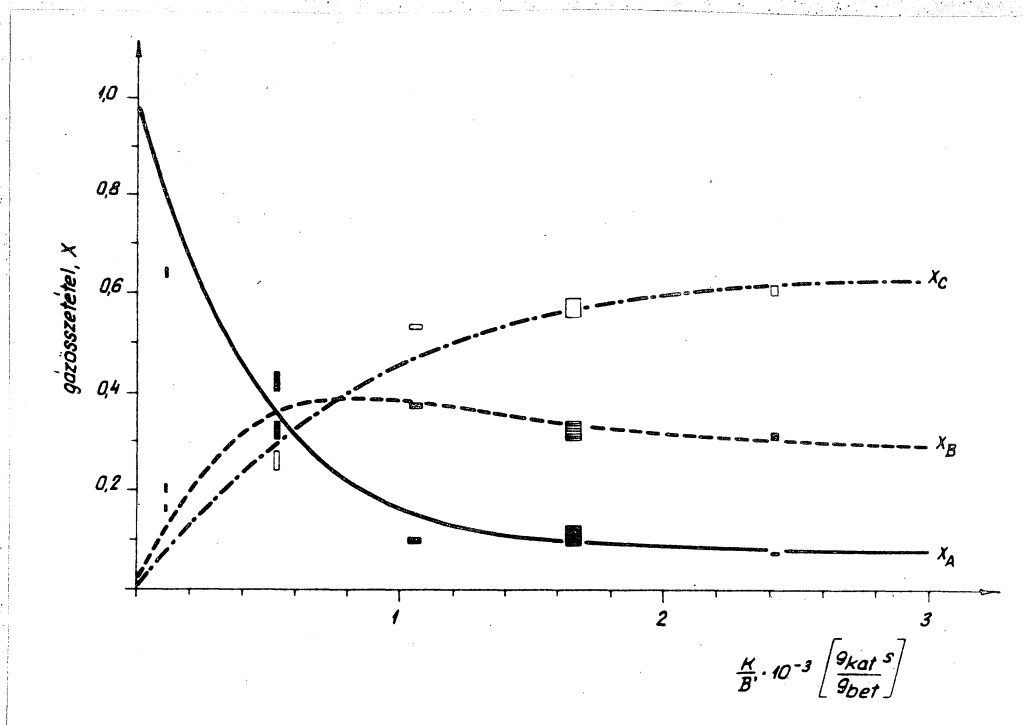
28. ábra

izomerizáció 70° -on $t = 0$ -ban nagyeceni katalizátoron.



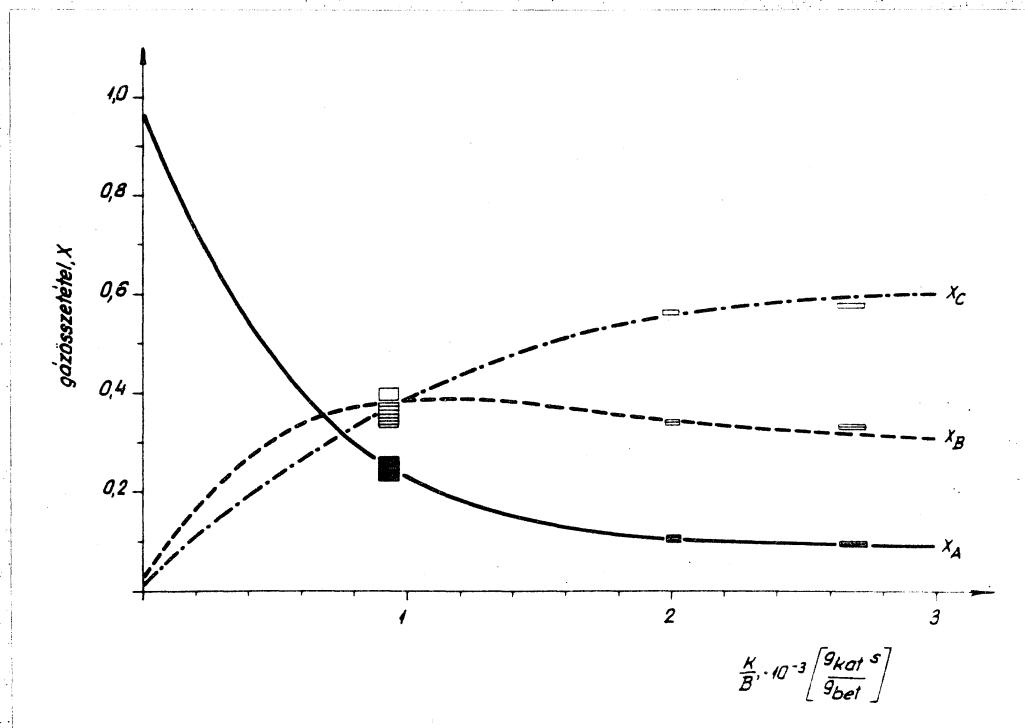
29. ábra

Izomerizáció 100° -on $t = 0$ -ban nagyeceni katalizátoron.



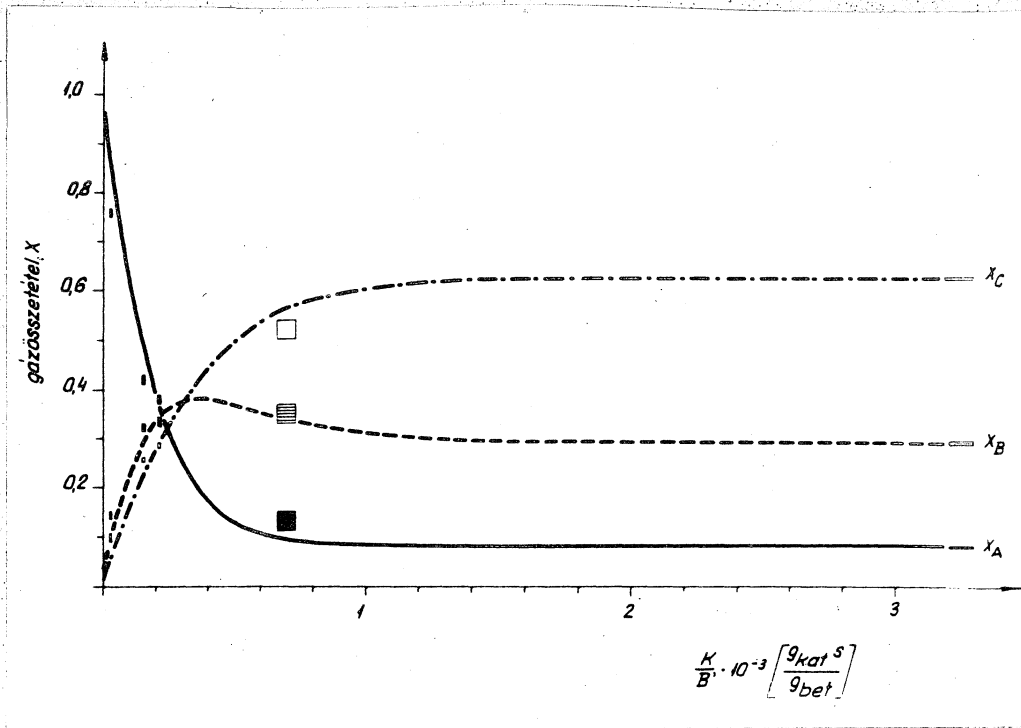
30. ábra

Isomerizáció 120° -on $t = 0$ -ban aprított katalizátoron.



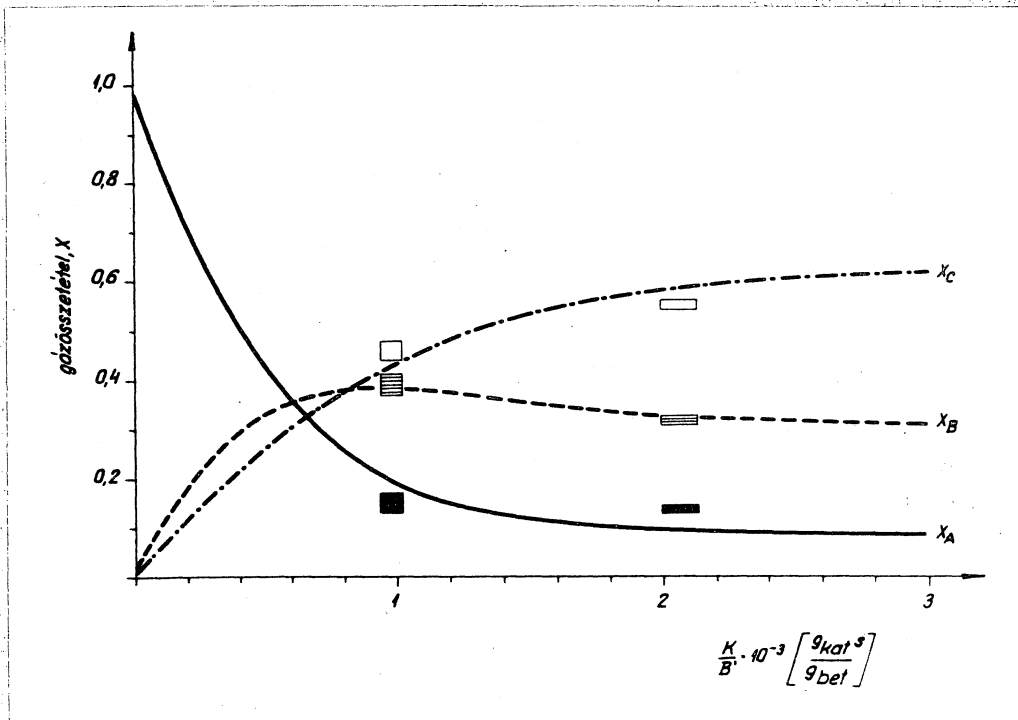
31. ábra

Isomerizáció 120° -on $t = 0$ -ban meggyezett katalizátoron.



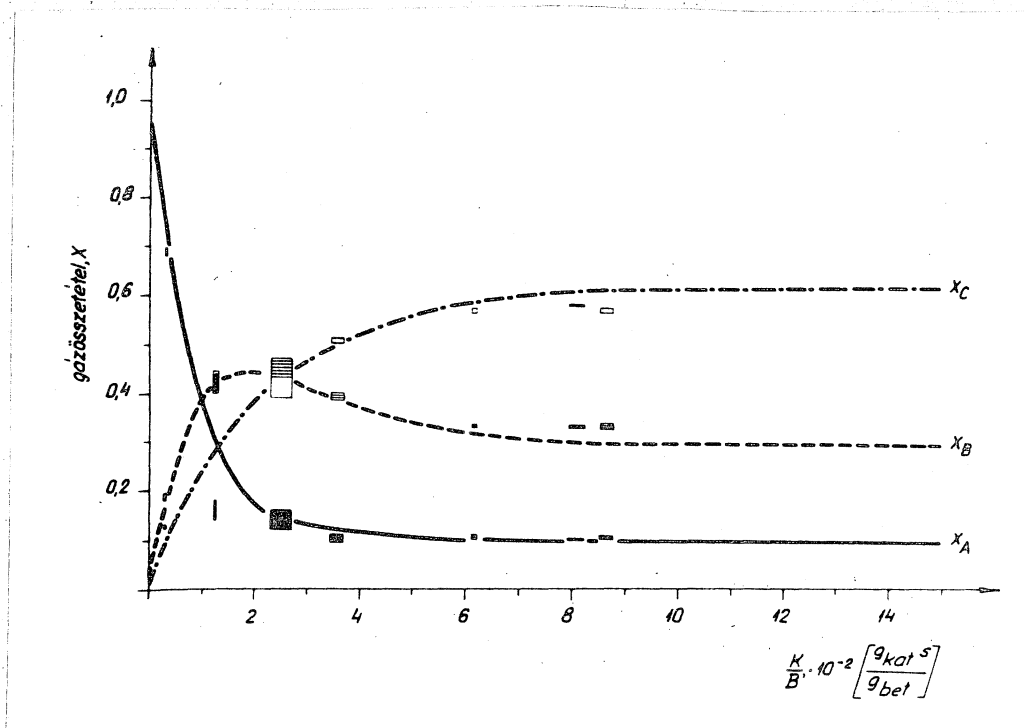
32. Ábra

Isomerizáció 130°-on $t = 0$ -ban aktivált katalizátoron.



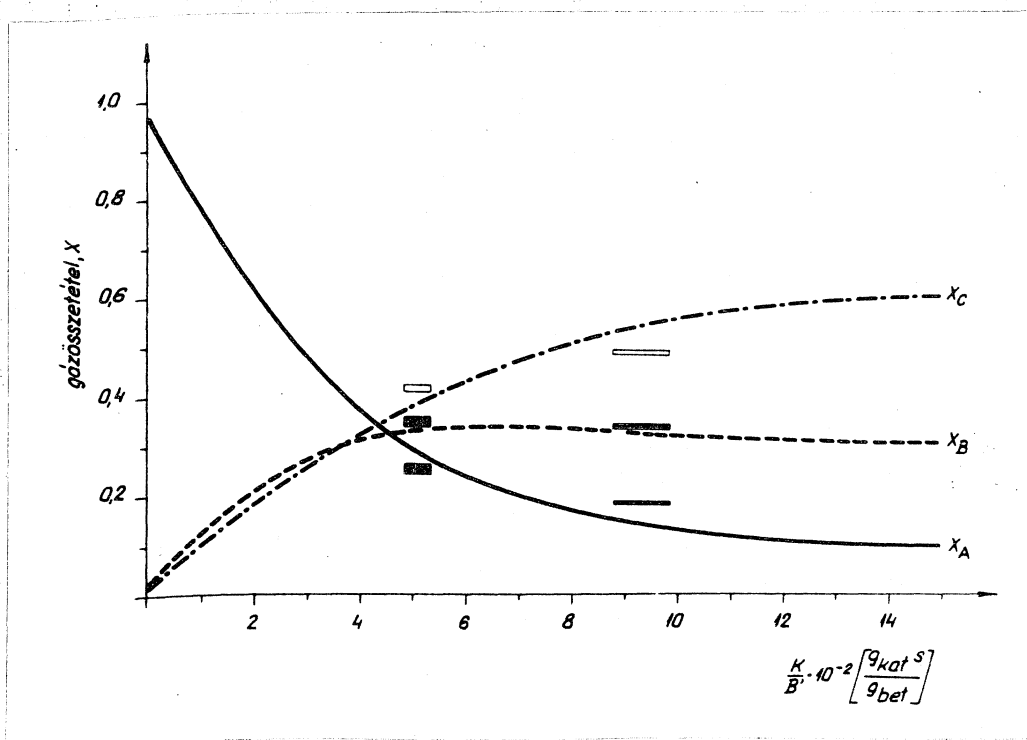
33. Ábra

Isomerizáció 130°-on $t = 0$ -ban negyedrel katalizátoron.



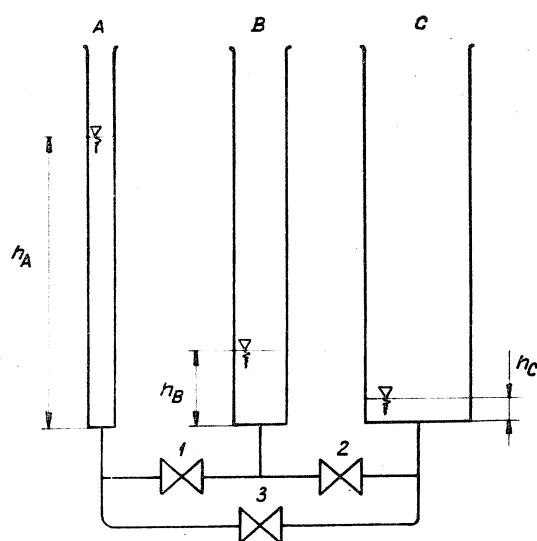
34. ábra

Izomerizáció 150°-on $t = 0$ -ban aprított katalizátoron.



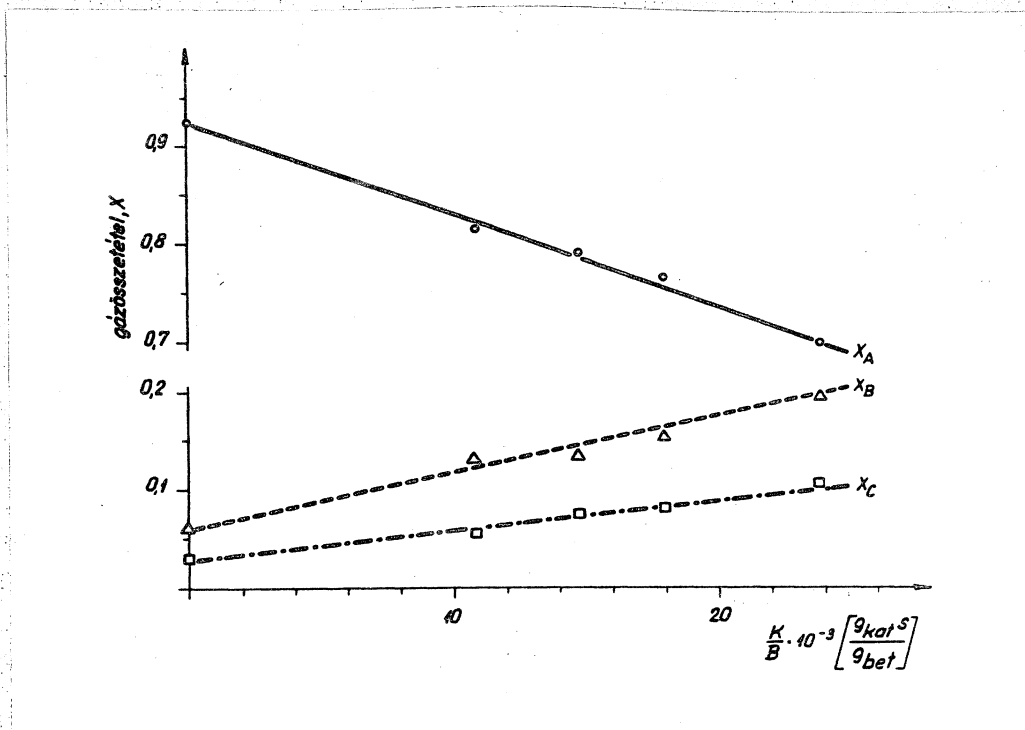
35. ábra

Izomerizáció 150°-on $t = 0$ -ban negyedelt katalizátoron.



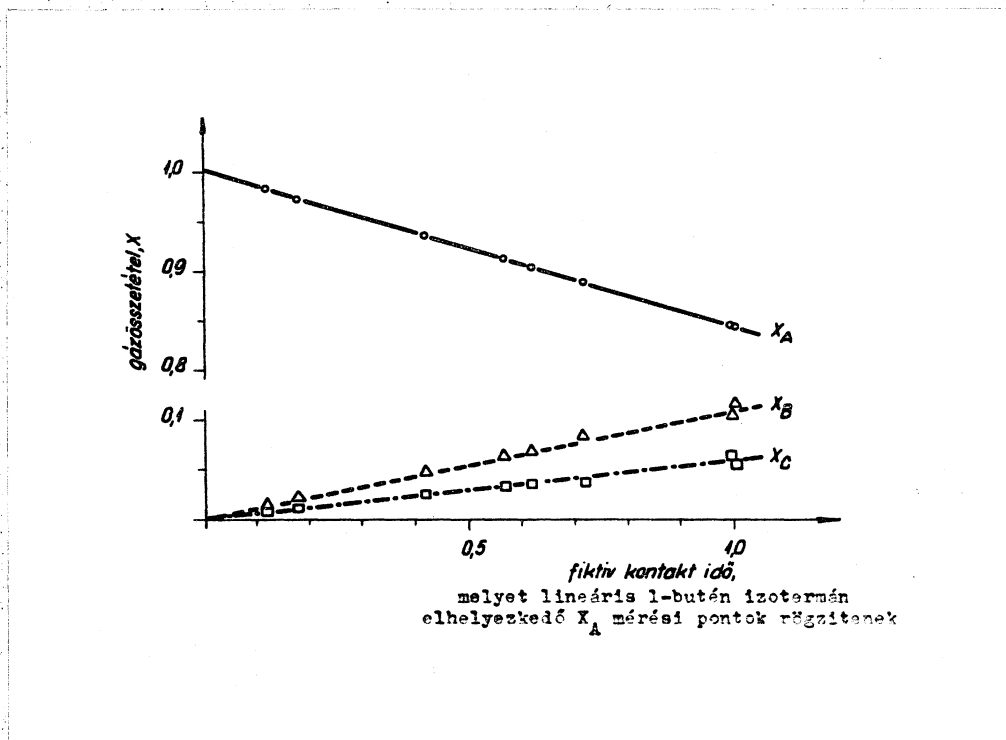
36. ăura

A hidrointegrator voleata.



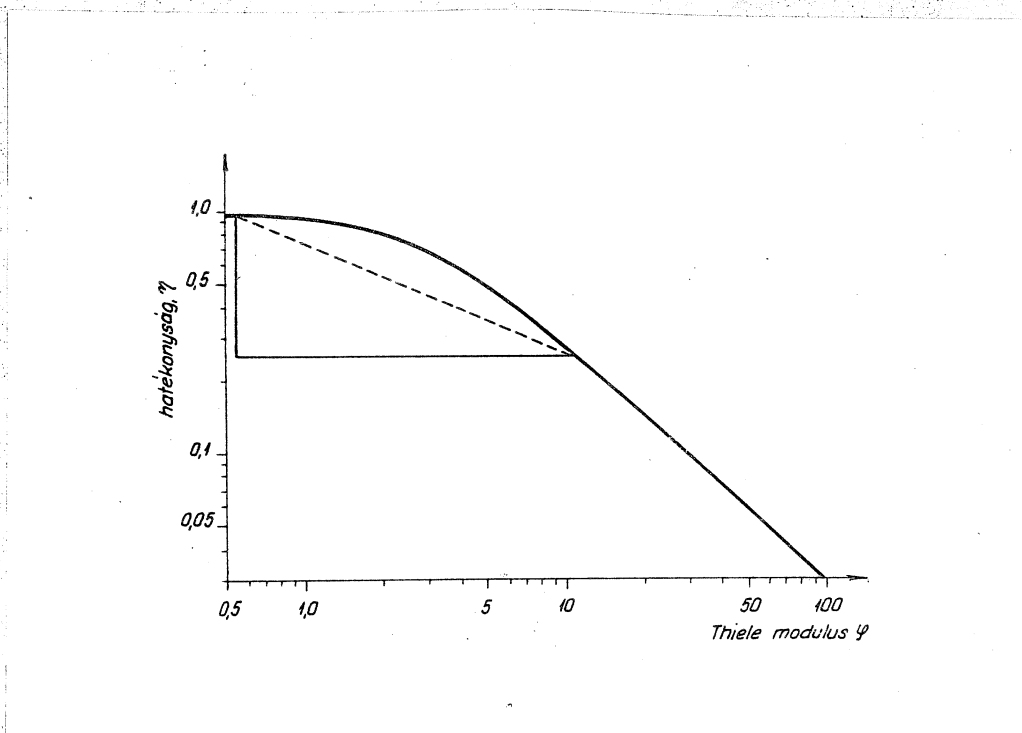
37. ábra

Isomerizáció 60°-on "nedves" katalizátoron.
20.01.-20.04. kísérlet

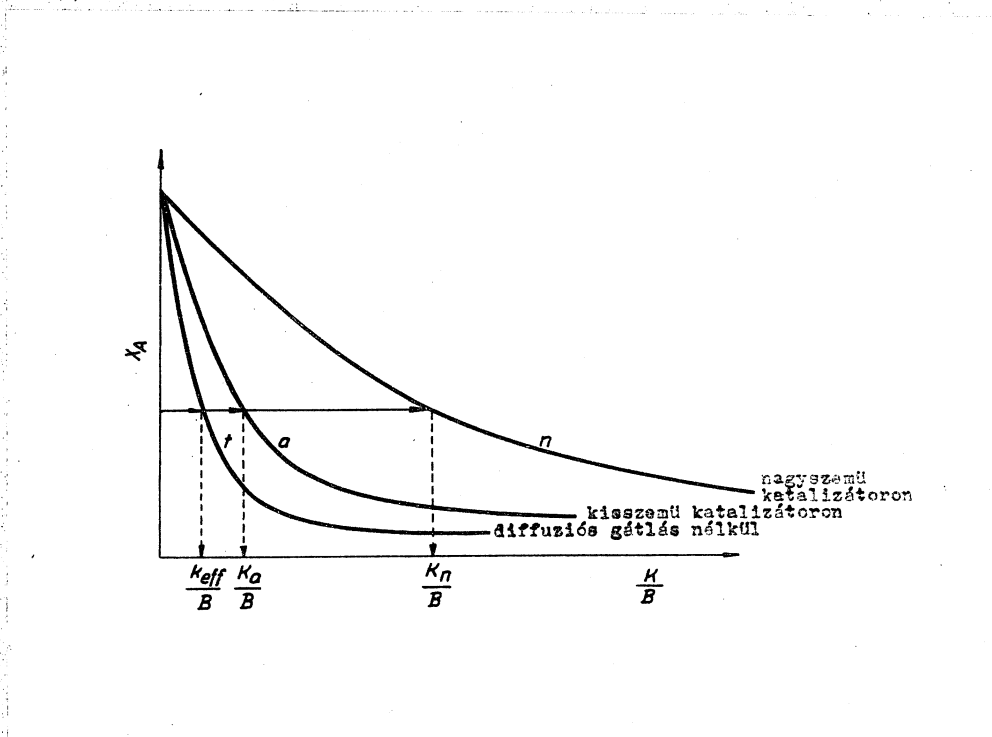


38. ábra

Katalitikus dehidratálást követő
szisztematikus isomerizálás aktív Al_2O_3 -on 350°-on.

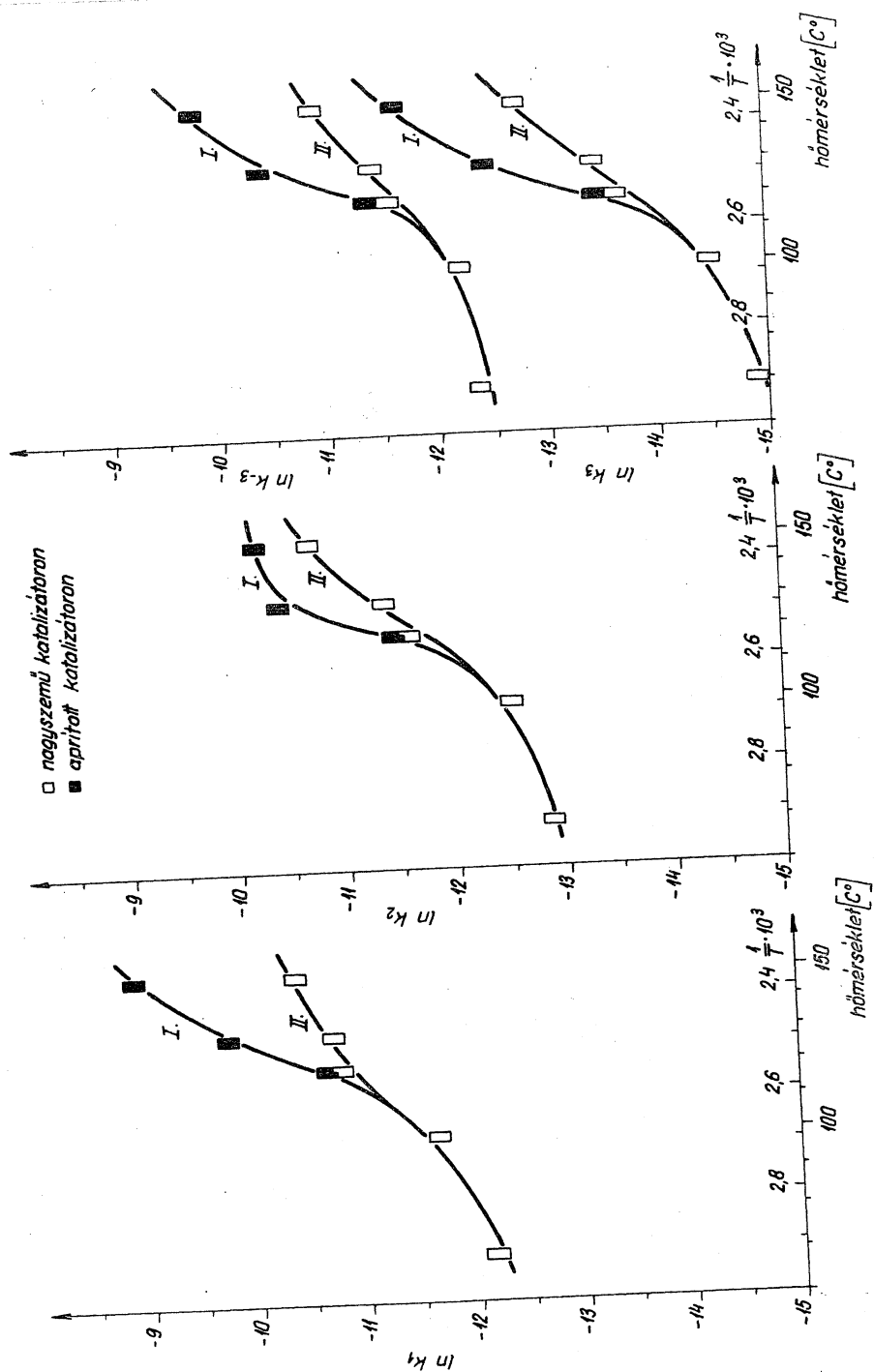


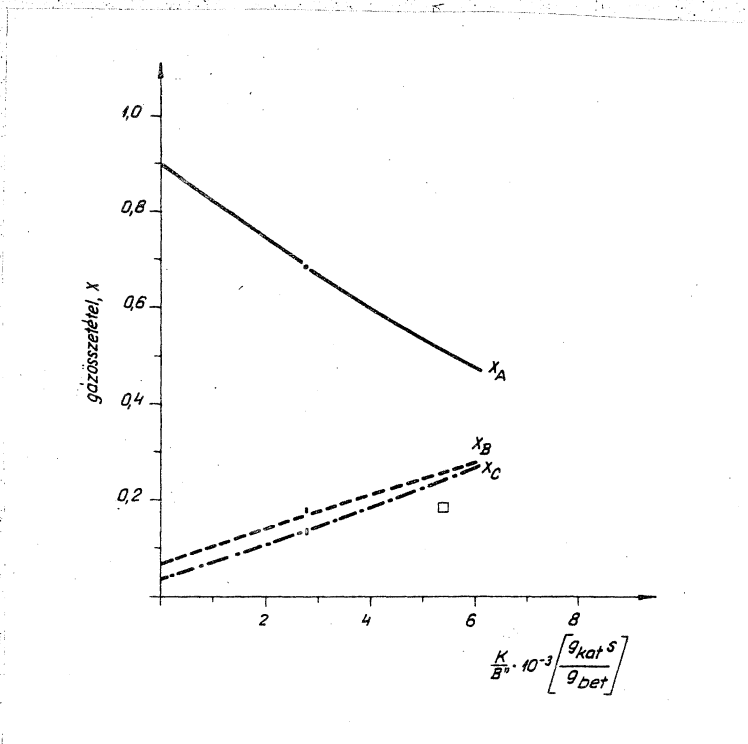
39. ábra



40. ábra

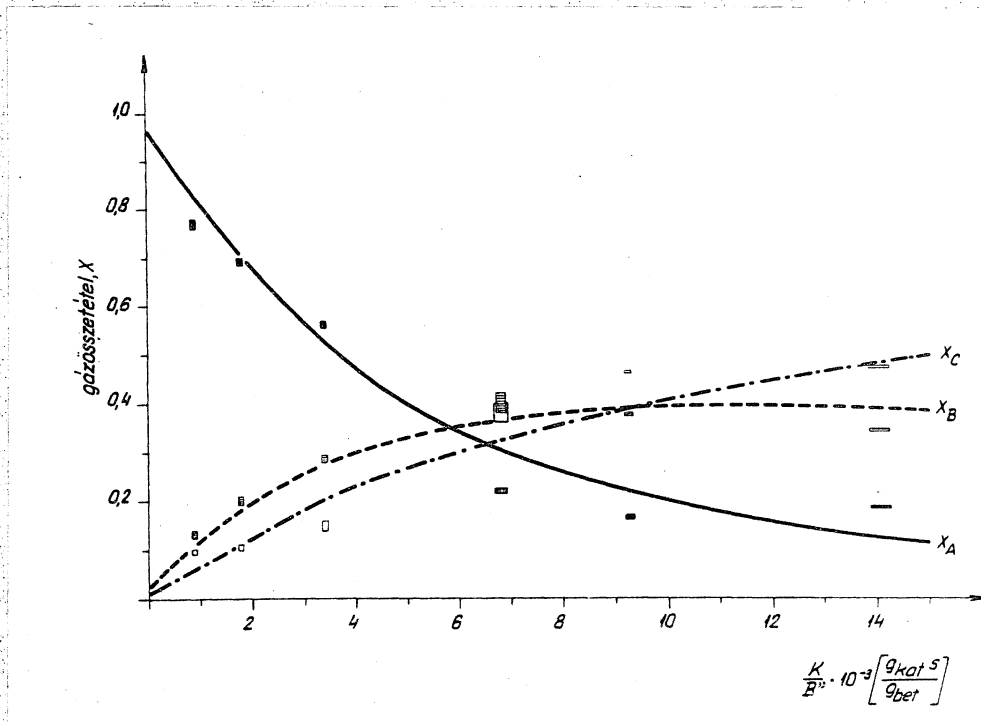
/39./ azaz a viszonylagos hatékonyság meghatározása.





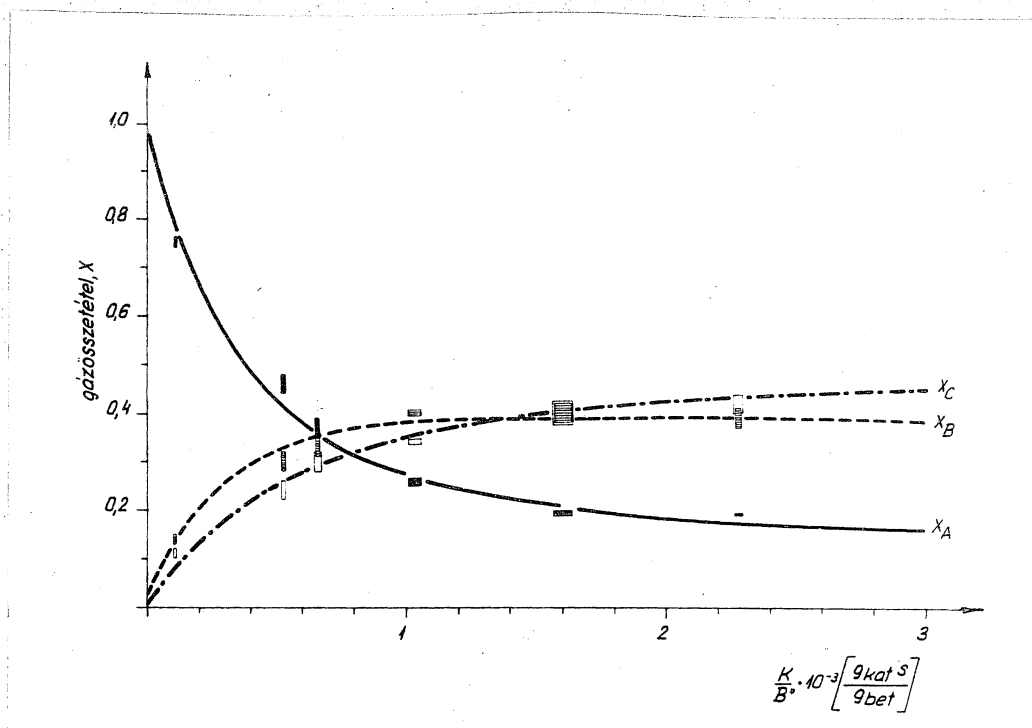
42. ábra

Isomerizáció 70° -on $t = \infty$ -ben meggyógyult katalizátoron.



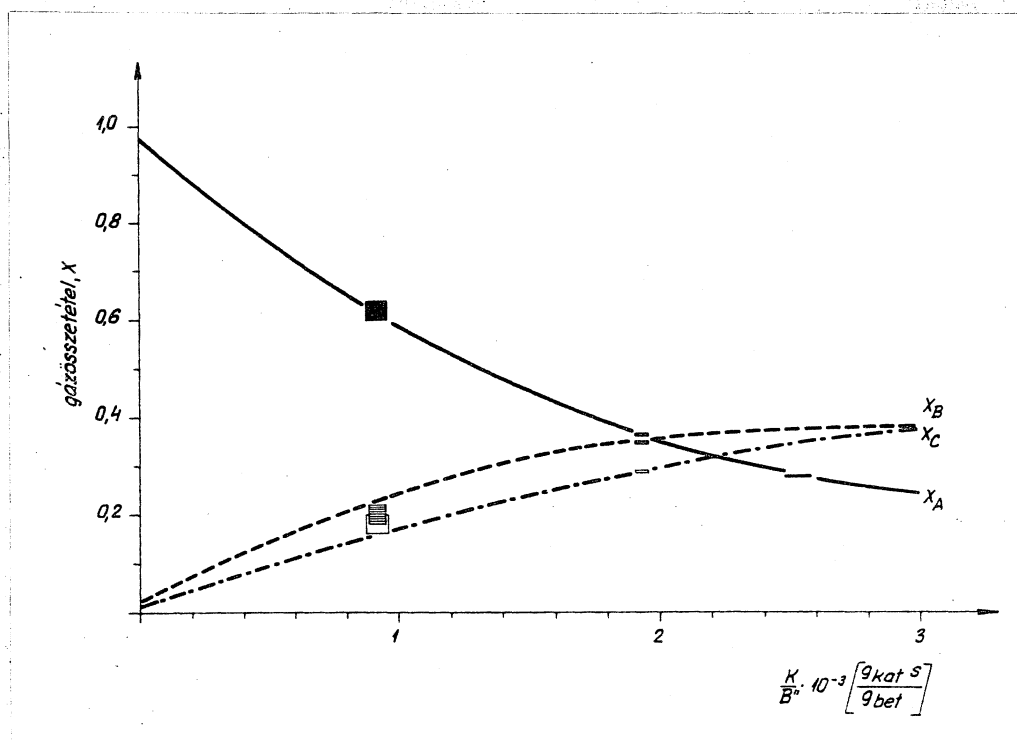
43. ábra

Isomerizáció 100° -on $t = \infty$ -ben meggyógyult katalizátoron.



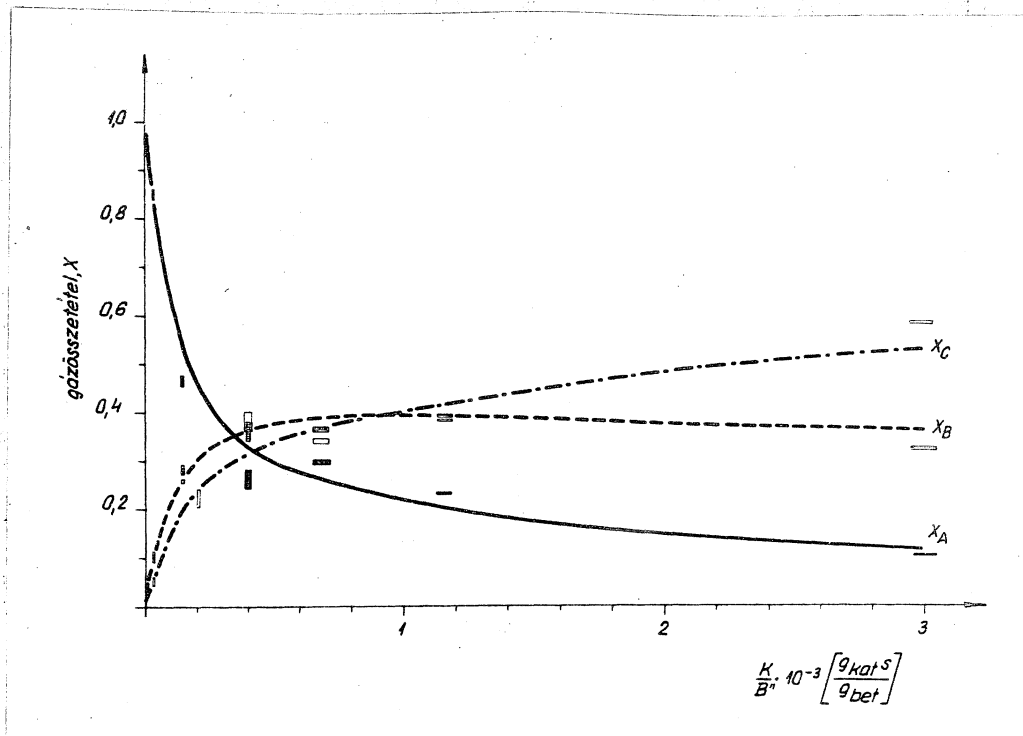
44. ábra

izomerizáció 120° -on $t = \infty$ -ben aprított katalizátoron.



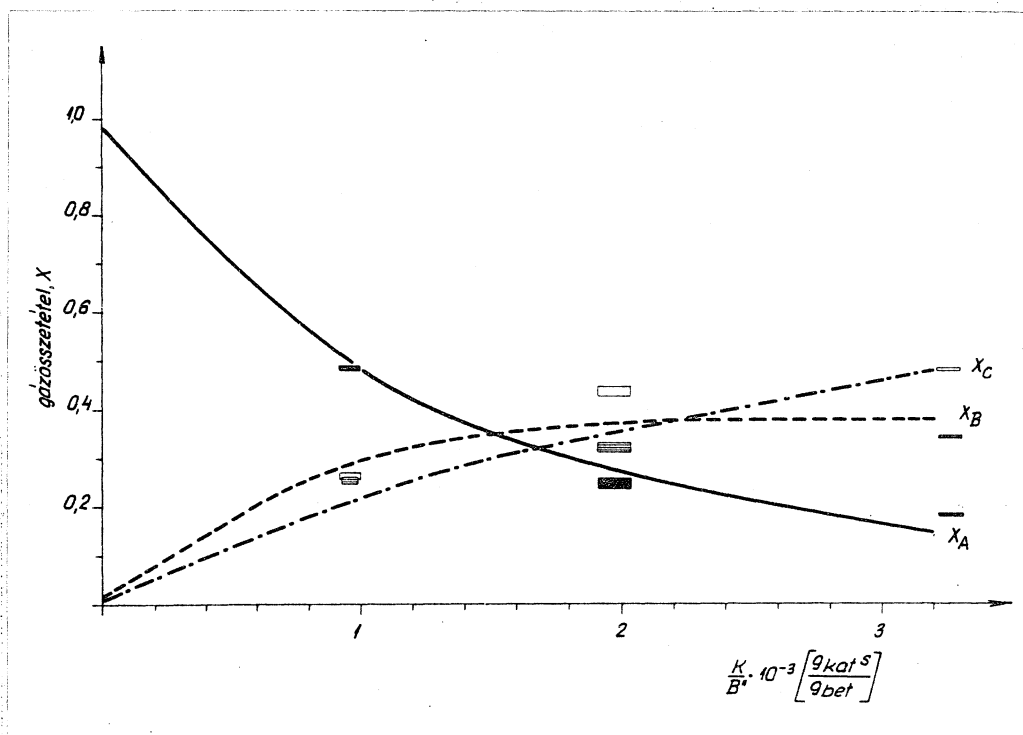
45. ábra

izomerizáció 120° -on $t = \infty$ -ben nagyszemű katalizátoron.



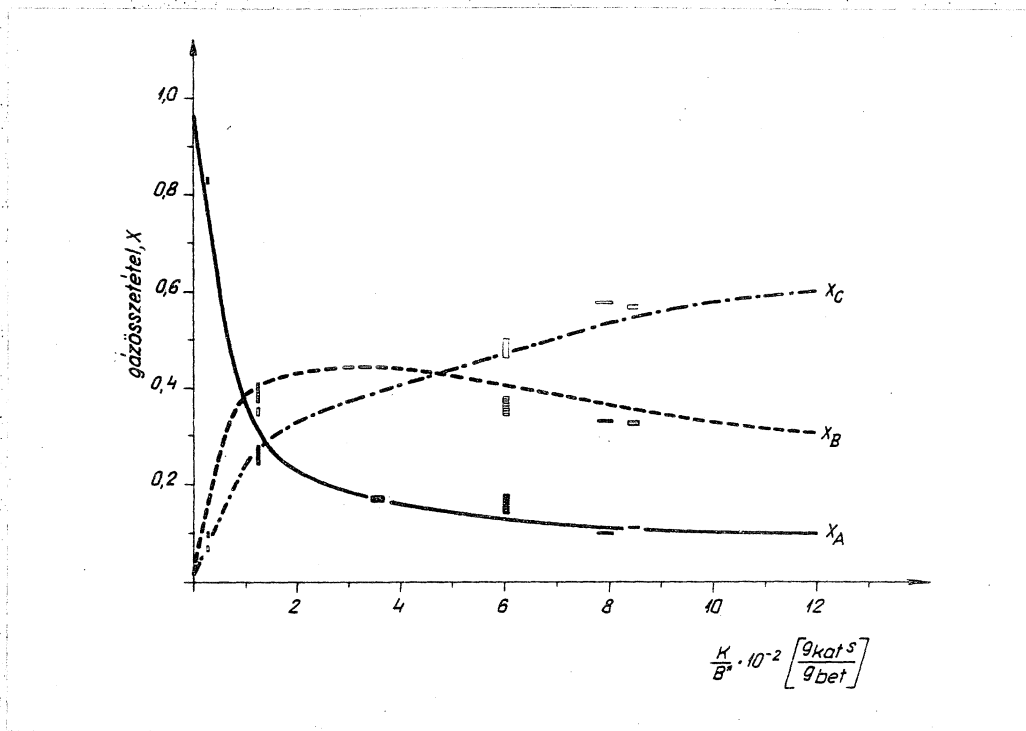
46. ábra

izomerizáció 130°-on $t = \infty$ -ben aprított katalizátoron.



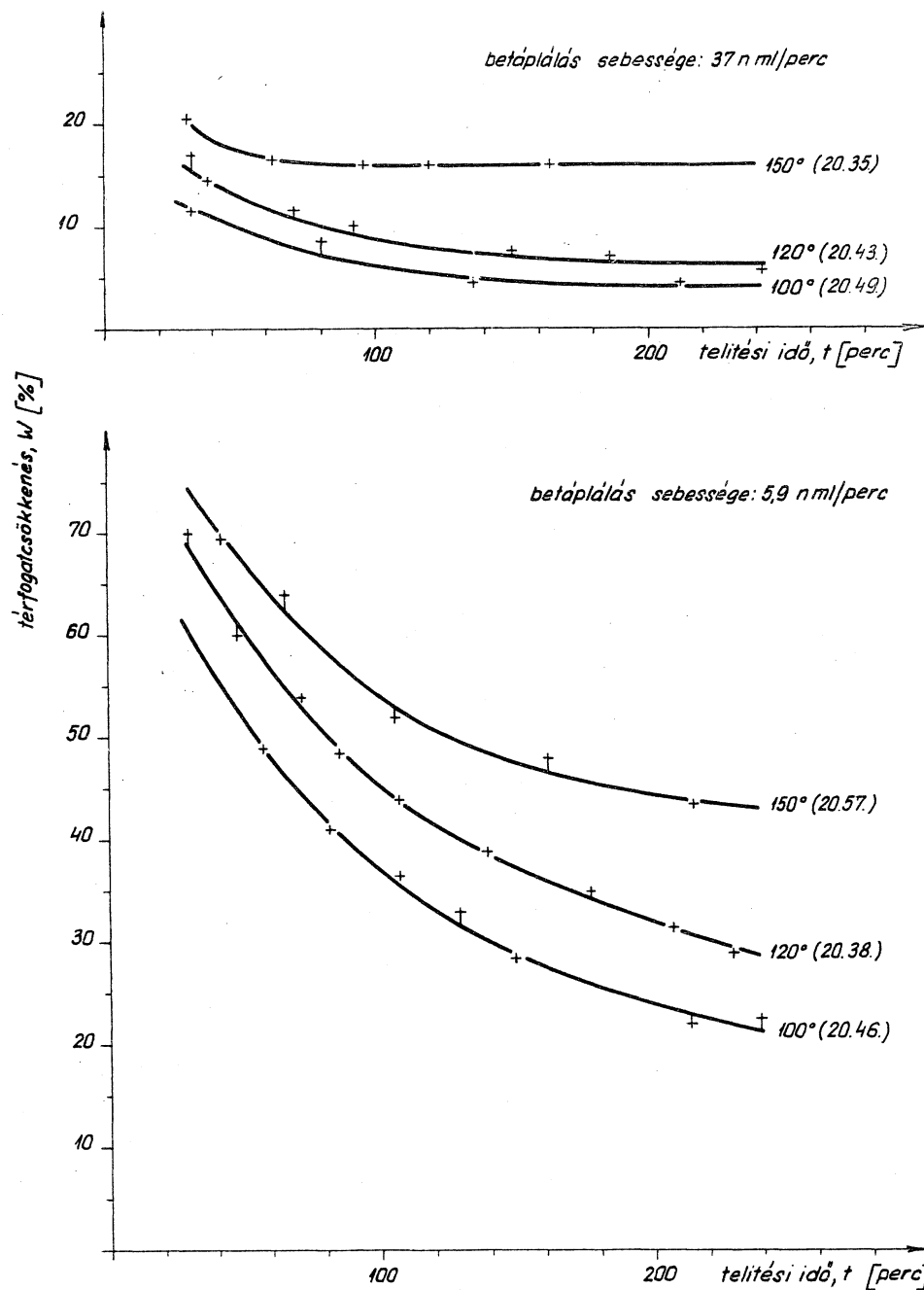
47. ábra

izomerizáció 130°-on $t = \infty$ -ben nagy szemű katalizátoron.



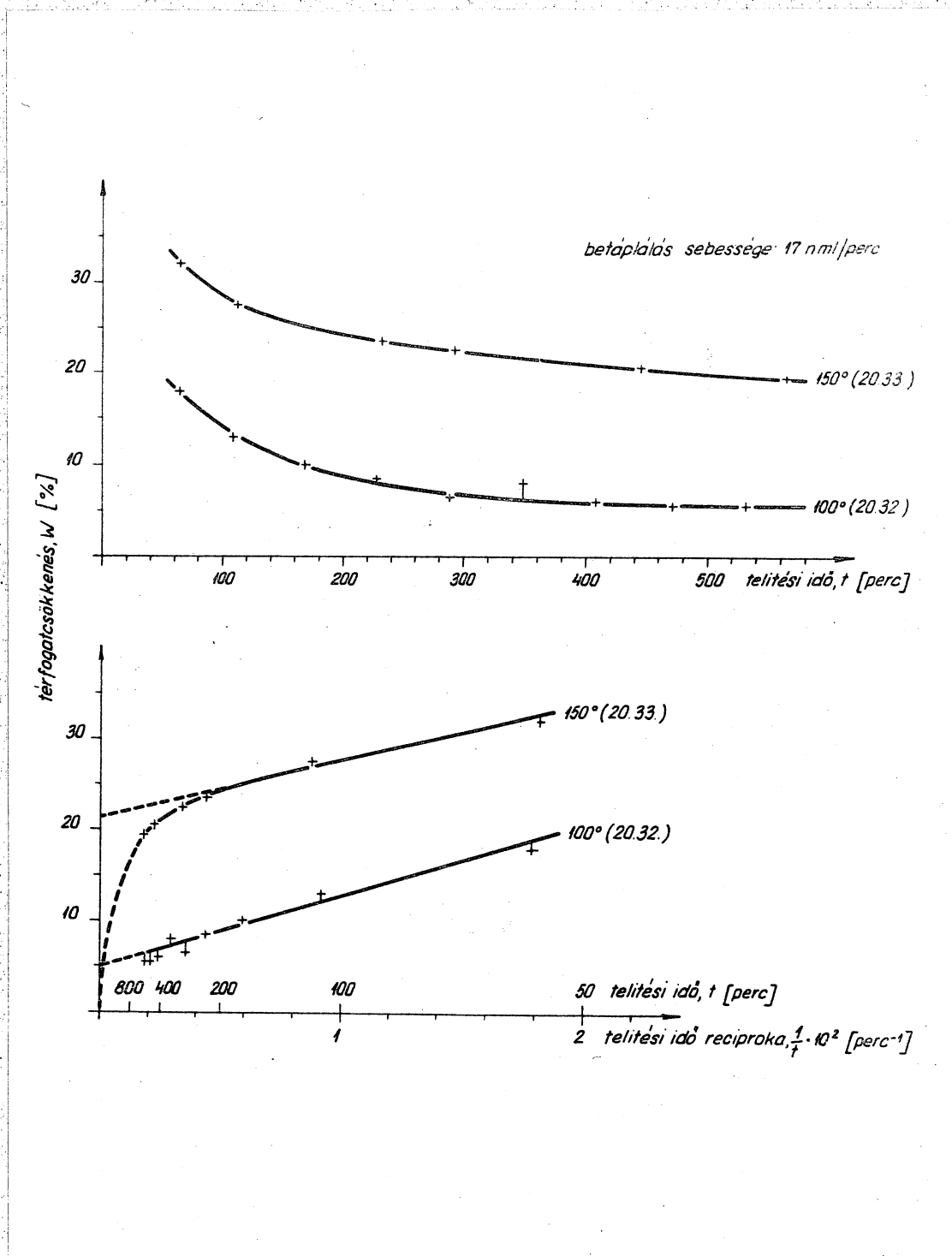
48. ábra

Isomerizálás 150° -on $t = \infty$ -ben epizott katalizátoron.



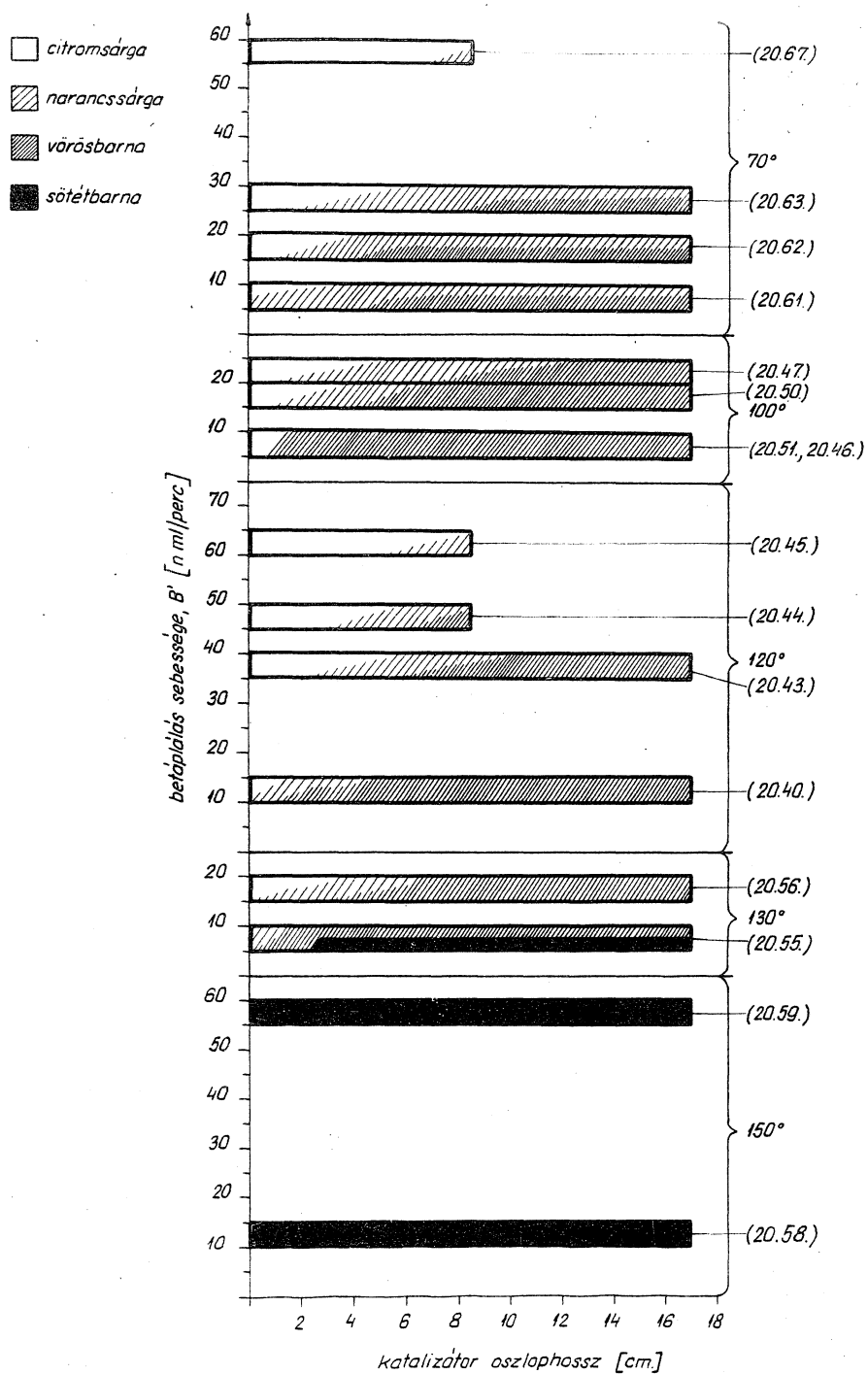
49. ábra

A változás a hőmérséklettel
és a betáplálás sebességével.



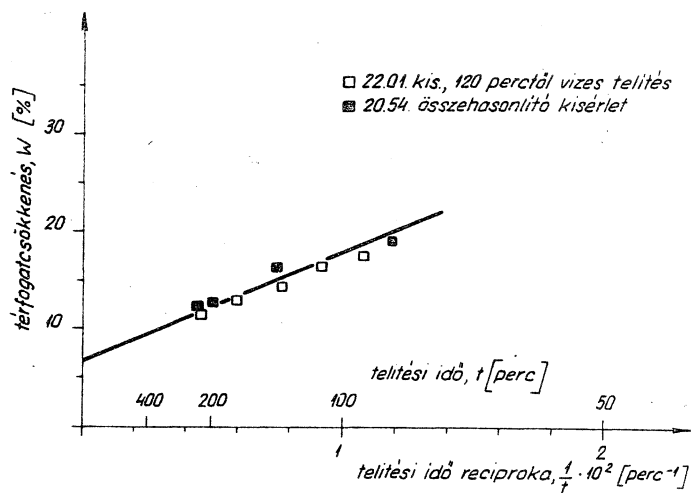
50. ábra

Deaktiválódás jelentősége.

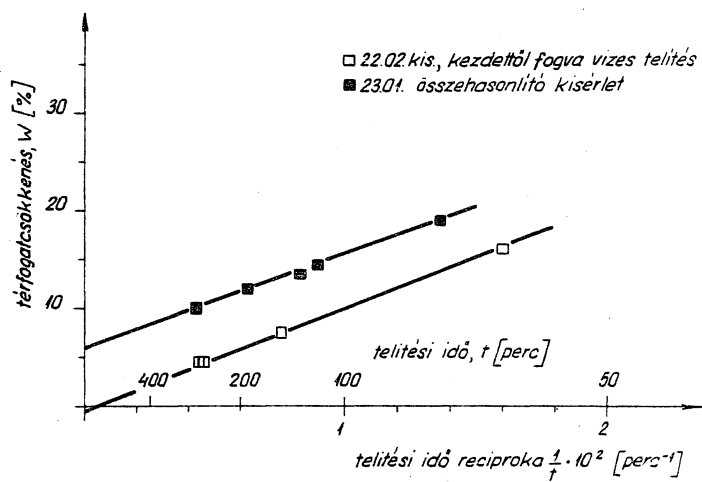


51. tábla

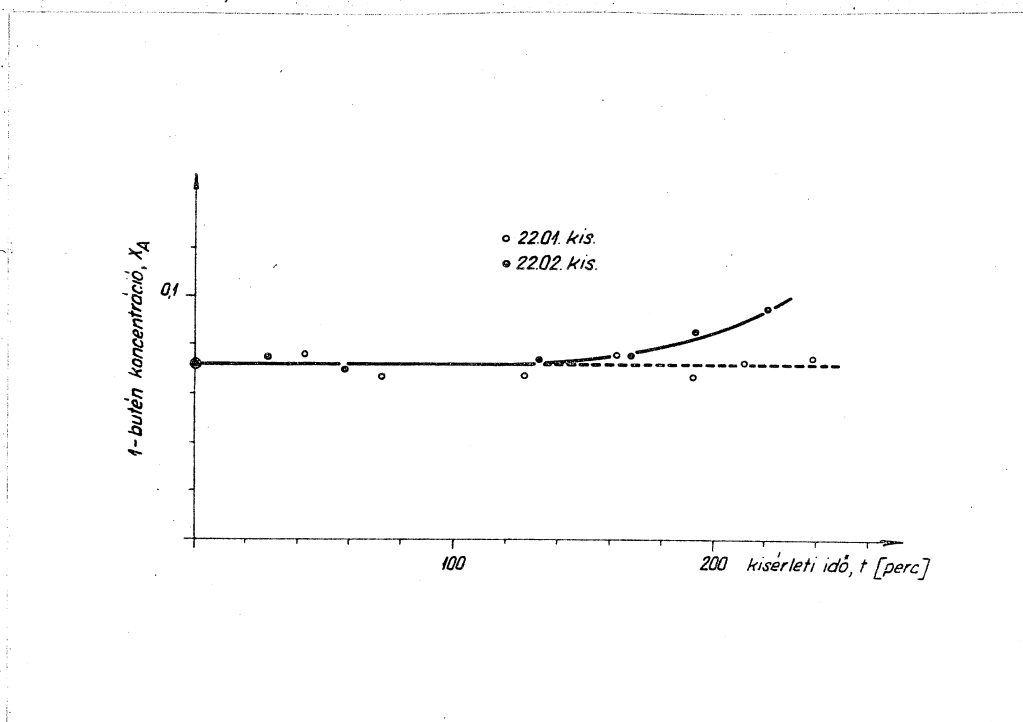
A katalizátor színváltozása az oszlop hossza mentén különböző betáplálási sebességeknél.



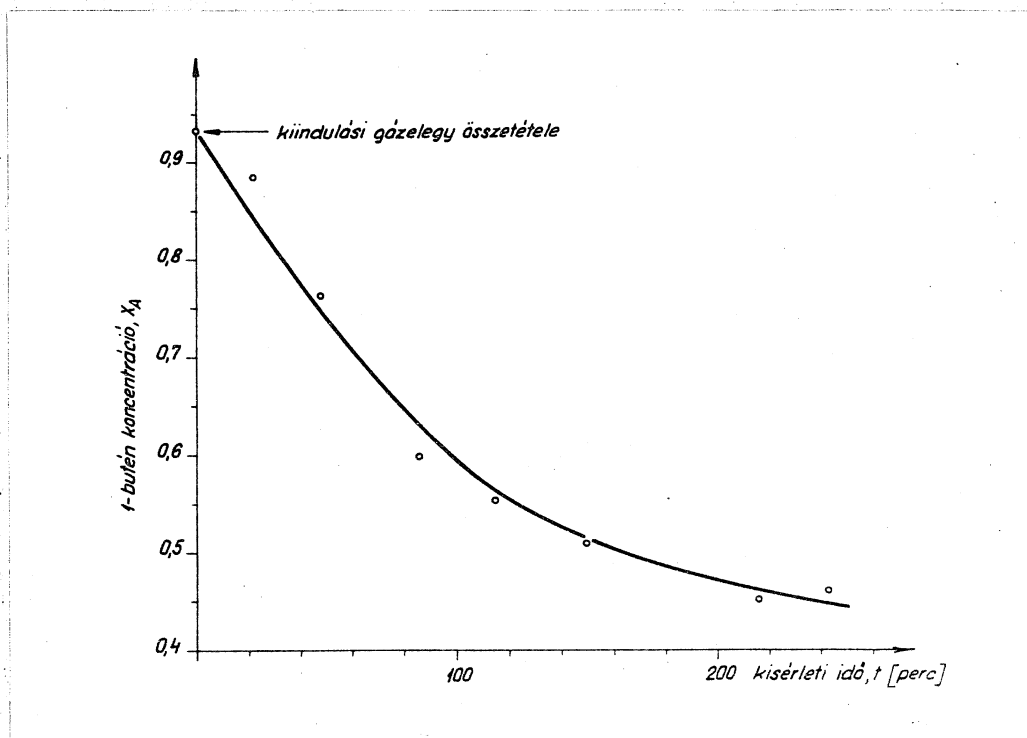
52. ábra



53. ábra



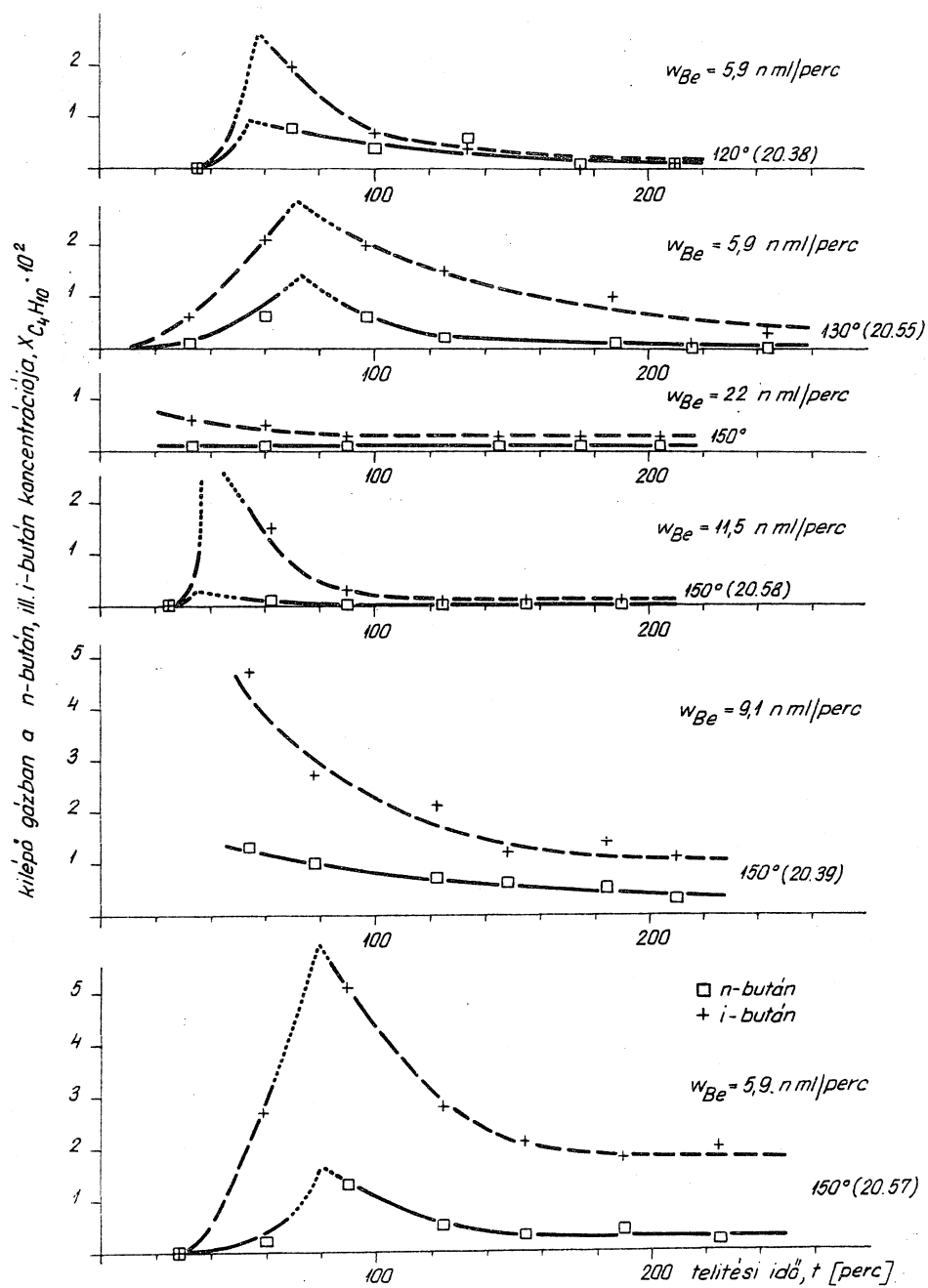
54. ábra

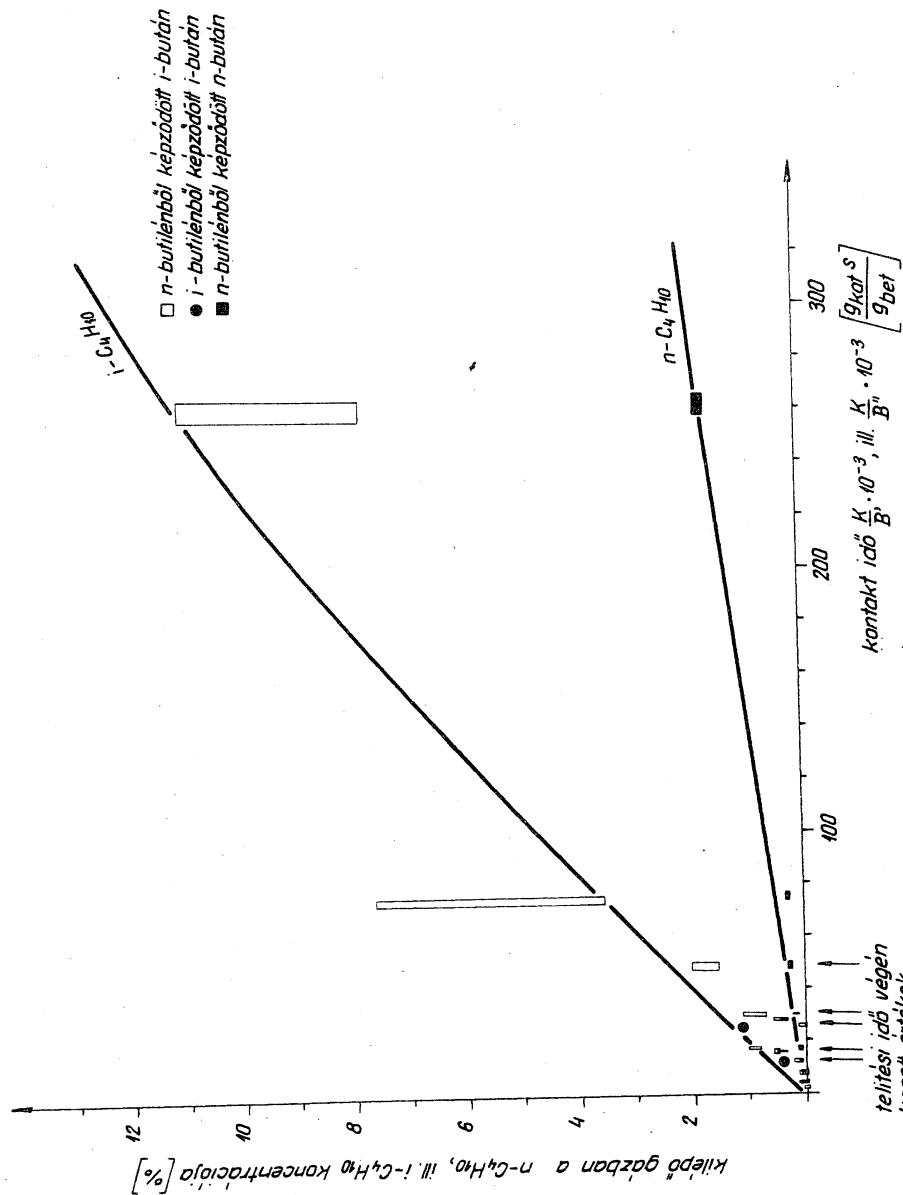


55. ábra

3,0 térfogat % vlegőztartalmú n-bután izooperiaálisa.

22.03. kísérlet.





27. ábra

150°C-on n-butilénből képződött i-bután, ill. i-butilénből képződött n-bután és n-butilénből képződött i-bután.

2. Táblázat

1. táblázat adatai

Elemek	Hányalék	Elemek	Hányalék
1.	2.	3.	4.
SiO_2	77,13	CaO	1,03
Al_2O_3	10,02	Fe_2O_3	0,23
Fe_2O_3	3,38	SiO_2	0,20
MgO	0,77	CaO	2,18

3. Táblázat

Elemek hányalék	n-tarték tartalék	Polimer tartalék	$\frac{V_p}{V_s} \cdot 10^3$	$\frac{V_p}{V_s} \cdot 10^2$	$\frac{V_p}{V_s} \cdot 10^2$	$\frac{V_p}{V_s} \cdot 10^2$
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
9	1010	3	1,77	2,77	0,517	0,33
11	1035	6	2,34	2,16	0,576	0,47
13	1160	7	3,33	1,77	0,623	0,59
15	1288	8	0,34	1,47	0,605	0,70
17	1346	9	3,40	1,24	0,609	0,85
19	3437	10	0,48	1,08	0,726	0,90

III/a. Táblázat

70⁰-os polimerizációs kísérletek adatai

Megjegyzések: /1/ átlagérték a mérés teljes időtartama alatt /3/ minimálisan mért, ill. számított értékek
/2/ maximális ingadozás a mérés folyamán /4/ maximálisan mért, ill. számított értékek

sz. szám	Hőm. t ⁰	Kat.szá. n ml/perc	Kat. mennyiség, g; méret, mm	K ₁ ·10 ⁻³ $\frac{K_{kat} \cdot s}{s_{bet}}$		P ₀ ·10 ²									\bar{w}_{∞} %	Kond. hőm. t ⁰	$\bar{w}_{\infty} \cdot 1$
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
67.	69,7/1/ 1,2/2/	59,83/1/ 60,58/4/	5,00; 3-5	2,00/1/ 1,98/3/	t. perc w, %	0 4,5/3/	25 4,0	63 2,3	127 0,5	195 0,7	233 0,0				∞ -0,8/3/ -0,3/4/	17	0,7/3/ 0,3/4/
68.	68,8/1/ 2,8/2/	28,39/1/ 26,83/4/	10,00; 3-5	9,08/1/ 9,00/3/	t. perc w, %	0 24,4/3/	20 21,0	23 18,4	46 17,9	54 15,4	90 11,6	131 6,5	166 6,6	229 5,9	∞ 1,4/3/ 2,8/4/	18,5	2,0/3/ 2,5/4/
69.	69,8/1/ 1,2/2/	28,43/1/ 22,64/4/	10,00; 3-5	10,89/1/ 10,59/3/	t. perc w, %	0 23,5/3/	30 13,4	36 12,5	62 6,0	71 7,1	125 4,8	167 3,9	219 2,3		∞ 0,8/3/ 1,3/4/	10,5	1,6/3/ 1,9/4/
70.	69,5/1/ 0,7/2/	17,63/1/ 17,71/4/	10,00; 3-5	13,59/1/ 13,53/3/	t. perc w, %	0 34,2/3/	32 27,3	74 21,3	121 15,3	177 12,1	214 12,0	231 10,9			∞ 2,0/3/ 4,0/4/	18	2,4/3/ 5,2/4/
71.	69,8/1/ 1,1/2/	9,23/1/ 9,26/4/	10,00; 3-5	25,96/1/ 25,79/3/	t. perc w, %	0 61,0/3/	39 48,8	64 40,2	89 34,9	157 26,1	198 18,8	224 19,3			∞ 0,0/3/ 4,6/4/	18	1,1/3/ 3,8/4/

III/b. Táblázat

100^o-os polibenzidén hidrolízis adatai

19. szám	Hőm. C ^o	Reak. idő, n ml/perc	Korlat, hányasodsz. a; minút, mm	$\frac{a}{b} \cdot 10^{-3}$ Korlat a; b		$P_0 \cdot 10^2$									W_{∞}	Korlat, 18n.	$W_{\infty} \cdot 10^2$
1.	2.	3.	4.	5.		6.									7.	8.	9.
0.53.	99,3/1/ 0,8/2/	67,35/1/ 66,77/4/	5,00; 3-5	1,78/1/ 1,74/3/	t, perc n, s	0 4,5/3/	25	79	152						∞ -0,5/3/		0,5/3/
		65,66/3/		1,82/4/		10,0/4/	2,2	0,4	0,5						-0,2/4/	19	0,0/4/
0.52.	100,4/1/ 0,6/2/	35,39/1/ 26,11/4/	5,00; 3-5	3,39/1/ 3,32/3/	t, perc n, s	0 26,0/3/	22	26	29	42	94	139	218		∞ -0,4/3/		0,7/3/
		34,84/3/		3,44/4/		20,0/4/	12,1	9,4	6,2	6,5	2,3	1,6	1,3		0,2/4/	19	1,2/4/
0.49.	100,3/1/ 1,3/2/	35,56/1/ 36,24/4/	10,00; 3-5	6,74/1/ 6,61/3/	t, perc n, s	0 14,8/3/	32	60	137	212					∞ 1,0/3/		1,7/3/
		34,99/3/		6,85/4/		16,7/4/	11,7	8,3	4,6	4,3					2,2/4/	19	2,6/4/
0.48.	100,1/1/ 1,1/2/	26,50/1/ 26,66/4/	10,00; 3-5	9,04/1/ 8,99/3/	t, perc n, s	0 23,9/3/	26	34	48	70	110	159	196	235	∞ 2,0/3/		2,5/3/
		26,25/3/		9,13/4/		26,5/4/	21,6	17,9	14,9	12,7	10,2	6,7	5,5	6,8	3,5/4/	18,5	3,5/4/
0.47.	100,7/1/ 1,7/2/	22,70/1/ 22,77/4/	10,00; 3-5	10,56/1/ 10,53/3/	t, perc n, s	0 26,0/3/	22	36	50	66	95	132	162		∞ 2,7/3/		3,0/3/
		22,51/3/		10,64/4/		26,5/4/	21,0	19,0	17,8	14,0	11,2	10,0	7,2		3,2/4/	18,5	3,3/4/
0.50.	100,8/1/ 0,8/2/	21,22/1/ 21,44/4/	10,00; 3-5	11,24/1/ 11,18/3/	t, perc n, s	0 27,3/3/	41	50	76	128	165	220	239		∞ 1,0/3/		3,2/3/
		21,18/3/		11,33/4/		28,5/4/	19,9	18,4	14,3	10,6	9,7	7,7	7,4		3,4/4/	19	3,5/4/

- 188 -
III/9. Táblázat
Folytatása

ISM.	Bet. seb.	Kat.	$\frac{E}{\beta} \cdot 10^{-3}$		$P_0 \cdot 10^2$										W_{∞}	Kond. hőm.	$\beta \cdot 10^2$
°	m/s	mmHg	$\frac{E}{\beta}$													°	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
100,1/1/ 1,1/2/	20,85/3/ 20,98/4/	10,00; 0,10	11,52/1/ 11,42/3/	t.pero	0 35,3/2/	18	20	43	54	85	117	180	217	230	∞ 2,8/3/		2,6/3/
	20,71/3/	-0,32	11,57/4/	W. %	41,6/4/	25,8	24,2	19,5	18,0	14,8	11,6	8,4	8,2	7,3	4,0/4/	16,5	3,6/4/
98,7/1/ 2,3/2/	17,54/3/ 17,81/4/	10,00; 3-5	13,65/1/ 13,45/3/	t.pero	0 23,1/3/	55	110	169	239	289	349	408	472	529	∞ 5,5/3/		4,5/3/
	17,32/3/		13,87/4/	W. %	24,5/4/	17,8	13,0	9,8	8,7	6,5	7,3	5,8	5,5	5,6	5,8/4/	17,5	4,8/4/
99,8/1/ 1,2/2/	16,69/2/ 17,26/4/	10,00; 3-5	14,37/1/ 13,89/3/	t.pero	0 24,8/3/	73	111	121	158	230					∞ 5,7/3/		4,2/3/
	14,81/3/		16,10/4/	W. %	29,8/4/	19,9	14,5	13,4	11,9	10,0					5,9/4/	17	4,9/4/
100,8/1/ 1,2/2/	16,11/2/ 16,21/4/	10,00; 3-5	14,65/2/ 14,79/3/	t.pero	0 32,9/3/	44	52	84	123	202	235				∞ 5,6/3/		5,6/3/
	15,97/3/		15,01/4/	W. %	40,0/4/	26,9	24,7	19,3	16,5	12,8	12,4				7,2/4/	19	6,2/4/
100,4/1/ 1,6/2/	8,60/2/ 8,74/4/	10,00; 3-5	27,83/2/ 27,43/3/	t.pero	0 63/3/	13	37	52	92	131	178	215			∞ 7,0/3/		6,6/3/
	8,28/3/		28,97/4/	W. %	73/4/	50,9	44,2	40,6	30,4	25,9	22,1	19,8			10,0/4/	19	8,2/4/
100,6/1/ 1,6/2/	5,81/2/ 5,83/4/	10,00; 3-5	41,27/2/ 41,11/3/	t.pero	0 64,0/3/	58	82	107	139	150	213	239			∞ 11,0/3/		8,9/3/
	5,75/3/		41,68/4/	W. %	64,5/4/	49,2	41,2	36,1	34,0	28,7	22,2	22,6			12,5/4/	19	10,0/4/

III/c. Táblázat

120°-os polimerizációk kísérleti adatai

No.	Hőm.	Idő, sec.	Kat.	$\frac{K}{T} \cdot 10^{-3}$		$P_0 \cdot 10^2$								$\frac{W}{\infty}$	Kond.	$P_{\infty} \cdot 10^2$
	°C	n ml/perc	megnyitóg. sz.; mm	$\frac{K_{kat} \cdot a}{a_{bet}}$											hőm.	
	1.	2.	3.	4.		5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
6.	120,0/1/ 2,0/2/	21,74/1/ 22,83/4/	0,100; 0,10-	0,11/1/ 0,10/3/	t,perc	0 0,0/3/	16	65	101	143	171	227		∞ -1,0/3/		0,0/3/
		21,17/3/	-0,32	0,11/4/	W, %	4,0/4/	3,8	0,0	-0,3	-0,5	-0,5	-0,8		-0,5/4/	10,5	0,2/4/
5.	120,4/1/ 1,8/2/	62,69/1/ 63,48/4/	5,00; 3-5	1,91/1/ 1,89/3/	t,perc	0 0,2/3/	22	95	91	131				∞ 1,0/3/		1,7/3/
		61,96/3/		1,94/4/	W, %	8,3/4/	5,3	3,3	2,5	0,2				1,4/4/	19	2,0/4/
4.	119,2/1/ 2,2/2/	47,42/1/ 48,73/4/	5,00; 3-5	2,53/1/ 2,46/3/	t,perc	0 9,3/3/	25	39	124	185				∞ 0,3/3/		1,3/3/
		46,73/3/		2,56/4/	W, %	13,0/4/	7,4	3,9	1,6	2,2				0,6/4/	10,5	1,6/4/
2.	119,2/1/ 2,2/2/	56,73/1/ 58,03/4/	10,00; 3-5	4,22/1/ 4,12/3/	t,perc	0 17,9/3/	25	35	55	60	120	177	250	∞ 1,3/3/		1,9/3/
		55,16/3/		4,35/4/	W, %	19,5/4/	13,5	11,8	9,2	7,0	5,0	3,9	3,1	1,5/4/	18	2,0/4/
3.	120,2/1/ 2,2/2/	38,59/1/ 39,05/4/	10,00; 3-5	6,21/1/ 6,14/3/	t,perc	0 18,6/3/	51	37	71	92	150	187	242	∞ 2,2/3/		3,0/3/
		38,05/3/		6,30/4/	W, %	21,4/4/	16,8	14,5	11,3	9,9	7,5	6,8	5,6	3,2/4/	10,5	3,3/4/

III/c. Таблица

Сольвация

№ п/п	№ см.	Вет. мет.	Кат.	$\frac{E}{\rho} \cdot 10^{-3}$		$\frac{E}{\rho} \cdot 10^2$										$\frac{E}{\rho}$	Кат.	$\frac{E}{\rho} \cdot 10^2$
	°	n ml/pero	мембрана, молет, мм	$\frac{E}{\rho} \cdot 10^{-3}$ мет														
	2.	3.	4.	5.		6.										7.	8.	9.
1.	120,2/1/ 1,8/2/	27,37/1/ 20,50/4/	10,00; 3-5	8,76/1/ 8,41/3/	t,pero	0 17,5 /3/	36	66	91	136	170	207				∞ 6,4/3/		3,6/2/
		26,83/3/		8,93/4/	W, 7	26,5 /4/	18,6	14,4	12,0	11,9	11,1	8,9				7,6/4/	19	5,0/4/
2.	119,5/1/ 0,5/2/	12,91/1/ 13,07/4/	10,00; 3-5	18,56/1/ 18,33/3/	t,pero	0 53,5/2/	26	36	49	63	81	112	160	197	228	∞ 10,8/3/		8,8/3/
		12,64/3/		18,97/4/	W, 7	57,6/4/	45,2	40,1	36,4	34,4	29,3	26,2	21,2	19,6	18,6	11,5/4/	19	9,3/4/
3.	120,3/1/ 1,9/2/	3,88/1/ 5,99/4/	10,00; 3-5	40,76/1/ 40,00/3/	t,pero	0 79,0/3/	30	48	71	86	109	140	176	208	236	∞ 17,8/3/		13,7/3/
		5,02/3/		41,18/4/	W, 7	82,0/4/	70,0	59,9	52,9	48,5	43,8	38,9	35,1	31,3	29,0	19,0/4/	19,5	14,6/4/

III/4. Táblázat

130⁰-os polimerizáció kisérlet adatai

Mén.	Ret. sob.	Kat.	$\frac{K}{R} \cdot 10^{-3}$		$P_0 \cdot 10^2$									n_{∞}	Kend. hém.	$P_{\infty} \cdot 10^2$
			számsz. sz.	számsz. sz.												
						1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.			
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
130,5/1/ 1,5/2/	20,66/1/ 21,35/4/	0,502; 0,10-	0,58/1/ 0,56/3/	t.pere n, %	0 5,1/3/ 5,2/4/	11	26	61	96	153	190	221		∞ 0,9/3/ 2,0/4/		0,6/3/ 1,8/4/
	20,24/3/	-0,32	0,55/4/				5,6	4,8	3,3	3,0	2,5	1,6	2,7			
129,6/1/ 1,1/2/	37,50/1/ 37,99/4/	5,00; 3-5	3,20/1/ 3,15/3/	t.pere n, %	0 11,5/3/ 13,8/4/	30	56	98	145	185	220			∞ 3,7/3/ 4,2/4/		3,5/3/ 3,9/4/
	36,99/3/		3,24/4/				10,9	7,8	7,0	5,1	4,3	5,9				
129,2/1/ 1,7/2/	16,52/1/ 16,61/4/	10,00; 3-5	14,51/1/ 14,43/3/	t.pere n, %	0 58,0/3/ 66,1/4/	24	33	49	57	96	142	179	230	∞ 12,9/3/ 13,3/4/		10,3/3/ 10,6/4/
	16,41/3/		14,61/4/				36,9	31,3	26,1	22,3	20,0	16,0	17,4	18,5		
128,3/1/ 0,8/2/	5,86/1/ 6,00/4/	10,00; 3-5	40,90/1/ 39,95/3/	t.pere n, %	0 37,2/3/ 94,4/4/	37	59	103	117	174	218			∞ 26,4/3/ 28,6/4/		19,4/3/ 21,9/4/
	5,74/3/		41,76/4/				73,2	66,4	55,0	47,8	45,0	38,7				

III/c. Táblázat

150^o-os polimerizációs kísérletak adatai

№m.	Set. seb.	Kat.	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$		$\rho \cdot 10^2$									$\frac{1}{\rho} \cdot 10^2$	Kond. bém.	$\rho \cdot 10^2$
o ^o	n ml/perc	mennyiség, g; méret, mm	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ E _{kat} ·s E _{set}												o ^o	
2.	2.	4.	3.		6.									7.	8.	9.
2. 150,0/1/ 1,0/2/	6,74/1/ 6,96/4/	0,100; 0,10-	0,36/1/ 0,34/3/	t,perc	0 1,5/3/	53	94	127	132	216				∞ -0,6/3/		0,3/3/
	6,52/3/	-0,32	0,37/4/	w, %	2,5/4/	1,6	2,2	2,0	0,1	1,6				1,0/4/	10,5	1,1/4/
4. 150,5/1/ 0,5/2/	7,55/1/ 7,62/4/	0,500; 0,10-	1,59/1/ 1,57/3/	t,perc	0 14,3/3/	95	128	182	215	243				∞ 5,0/3/		3,7/3/
	7,43/3/	-0,32	1,61/4/	w, %	16,3/4/	10,0	8,9	8,6	8,1	6,8				6,8/4/	12,5	4,7/4/
6. 150,6/1/ 1,4/2/	37,43/1/ 37,60/4/	5,00; 3-3	3,20/1/ 3,17/3/	t,perc	0 14,0/3/	38	65	91	122	152	182	228		∞ 6,2/3/		3,3/3/
	37,15/3/		3,23/4/	w, %	14,7/4/	12,4	11,0	11,0	9,9	8,9	8,0	8,8		7,4/4/	18	6,1/4/
8. 148,7/1/ 2,7/2/	57,42/1/ 57,65/4/	10,00; 3-3	4,17/1/ 4,16/3/	t,perc	0 23,0/3/	21	56	86	129	158	239			∞ 6,3/3/		3,3/3/
	57,23/3/		4,19/4/	w, %	26,5/4/	26,1	17,9	15,9	14,2	11,5	10,0			6,8/4/	18,5	5,9/4/
5. 149,8/1/ 1,6/2/	36,64/1/ 36,82/4/	10,00; 3-3	6,54/1/ 6,50/3/	t,perc	0 23,6/3/	31	63	97	120	163				∞ 15,2/3/		11,7/3/
	36,46/3/		6,57/4/	w, %	26,8/4/	20,5	16,4	16,0	16,2	15,8				15,6/4/	18	12,0/4/

III/a. Táblázat

folytatása

No. sor	Hőm.	Bet. seb.	Kat.	$\frac{K}{\delta} \cdot 10^{-3}$												μ_{∞}	Kond. hőm.	$\frac{K}{\delta} \cdot 10^2$		
	$^{\circ}\text{C}$	n ml/perc	megnyitási s; adatl. mm	$\frac{K}{\delta}$ Bet												$^{\circ}\text{C}$				
	1.	2.	3.	4.		5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.		
54.	149,6/1/ 2,6/2/	21,73/1/ 22,12/4/ 21,51/3/	10,00; 3-5	11,03/1/ 10,83/3/ 11,14/4/	t.perc W. K	0 37,2/3/ 48,4/4/	39	50	72	100	133	164	197			∞ 15,9/3/ 16,9/4/	18	12,1/3/ 12,6/4/		
52.	150,4/1/ 3,6/2/	16,76/1/ 16,83/4/ 16,68/3/	10,00; 3-5	14,30/1/ 14,24/3/ 14,37/4/	t.perc W. K	0 38,9/3/ 45,4/4/	55	113	231	292	445	564				∞ 21,2/3/ 21,9/4/	18,5	16,1/3/ 16,6/4/		
58.	148,7/1/ 1,3/2/	11,50/1/ 11,71/4/ 11,51/3/	10,00; 3-5	20,85/1/ 20,47/3/ 21,19/4/	t.perc W. K	0 79,1/3/ 85,6/4/	30	47	87	147	197	230				∞ 25,7/3/ 26,2/4/	18,5	19,4/3/ 19,8/4/		
39.	149,9/1/ 1,9/2/	9,13/2/ 9,29/4/ 9,01/3/	10,00; 3-5	26,26/1/ 25,80/3/ 26,60/4/	t.perc W. K	0 77,5/3/ 79,3/4/	31	35	46	63	81	96	113	130	160	205	230	∞ 28,2/3/ 29,0/4/	18,5	21,2/3/ 21,8/4/
57.	149,4/1/ 1,6/2/	5,91/1/ 6,03/4/ 5,69/3/	10,00; 3-5	40,59/1/ 39,75/3/ 42,10/4/	t.perc W. K	0 93,6/3/ 94,5/4/	42	69	107	163	215							∞ 35,6/3/ 36,7/4/	18	26,2/3/ 27,0/4/
								69,5	83,9	92,1	108,0	123,5								

IV/a. Táblázat

70⁰-os ismeretlenek kiegészítő adatai

Megjegyzések: /1/ Aulagórték a mérés teljes időtartama alatt

/3/ minimálisan mért, ill. számított értékek

/2/ maximális ingadozás a mérés folyamán

/4/ maximálisan mért, ill. számított értékek

Hőm.	Bet. seb.	Kat.	$\delta \cdot 10^{-3}$	$\delta_{\text{kat}} \cdot 10^{-3}$	$\delta_{\text{bet}} \cdot 10^{-3}$	$X \cdot 10^2$									$\delta \cdot 10^{-3}$	$X \cdot 10^2$		
$^{\circ}\text{C}$	ml/perc	mg/m ²	δ	δ_{kat}	δ_{bet}	min.	max.									min.	max.	
2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	
0	0	0	0	$X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	0	90,1 0,6 3,3	kiindulási gázolag								0	90,1 0,6 3,3		
70	60,2	5,00; 3-4	1,99	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	2,07	0 28,0 32,0 34,0	0 32,0 36,0 38,0	41 35,5 32,0 32,5	86 43,2 29,7 27,1	91 58,8 24,1 17,1	119 68,7 20,8 12,7					∞ - - -	∞ - - -	
69,7/1/ 1,2/2/	59,83/1/ 60,58/4/ 58,05/3/	5,00; 3-4	2,00/1/ 1,98/3/ 2,05/4/	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	2,00/3/ 2,15/4/	0 30,0 32,0 34,0	0 34,0 36,0 38,0	26 30,7 32,8 33,5	57 47,9 50,3 51,8	88 58,3 23,5 10,2	121 72,5 16,5 11,0	205 80,7 11,7 7,6	235 79,1 13,0 7,8			∞ - - -	∞ - - -	
70,0/1/ 1,0/2/	43,35/1/ 43,97/4/ 43,19/3/	5,00; 3-4	2,78/1/ 2,75/3/ 2,78/4/	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	2,85/3/ 2,92/4/	0 16,5 34,1 43,9	0 18,3 38,7 48,5	58 31,3 31,4 35,3	90 40,2 29,4 30,4	113 47,1 28,1 24,8	145 50,8 26,0 23,2	170 52,4 28,4 32,0	200 55,5 28,4 28,1	234 57,8 23,5 18,9		∞ 2,78/3/ 2,79/4/	∞ 48,3 17,6 12,8	
70	22,22/1/ 21,64/4/ 21,98/3/	5,00; 3-4	5,39/1/ 5,29/3/ 5,43/4/	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$	5,88/3/ 6,00/4/	0 0,5 32,3	0 7,5 34,7	25 11,3 31,3	51 18,7 35,6	84 26,3 33,2	111 30,6 32,7	140 34,8 30,2	158 38,0 28,3	208 42,2 27,1	231 46,3 24,0		∞ - -	∞ - -

IV/a. Таблица

polytatica

	Det. sob.	Kat.	$K \cdot 10^{-3}$		$K \cdot 10^{-3}$	$X \cdot 10^2$										$K \cdot 10^{-3}$	$X \cdot 10^2$	
	n ml/perc	analysis. g; máret, mm	$K_{\text{det}} \cdot 10^{-3}$		$K_{\text{det}} \cdot 10^{-3}$	min.	max.									$K_{\text{det}} \cdot 10^{-3}$	min.	max.
	3.	4.	5.		6.	7.	8.									9.	10.	11.
10/1/ 10/2/	25,39/2/ 25,63/4/ 26,22/3/	10,00; 3-5	9,02/1/ 9,00/3/ 9,14/4/	t,perc $K_A \cdot 10^2$ $K_B \cdot 10^2$ $K_C \cdot 10^2$	11,25/3/ 11,43/4/	0 5,0 25,1 62,7	0 5,5 25,9 62,7	51	79	110	135	171	194	227			∞	∞
								5,8	6,6	8,1	9,6	10,3	12,2	13,5			-	-
								30,3	32,3	33,2	33,8	33,0	34,7	34,9			-	-
								63,9	61,1	58,7	56,6	56,7	53,1	51,6			-	-
10/1/ 10/2/	22,42/1/ 22,64/4/ 22,23/3/	10,00; 3-5	10,69/1/ 10,59/3/ 10,78/4/	t,perc $K_A \cdot 10^2$ $K_B \cdot 10^2$ $K_C \cdot 10^2$	13,93/3/ 14,18/4/	0 5,7 31,2 62,1	0 5,9 31,8 63,2	31	61	90	135	159	187	225			∞	∞
								9,3	12,6	16,3	20,6	24,0	25,1	30,8			-	-
								32,9	33,5	35,0	34,5	36,1	34,5	32,7			-	-
								57,8	61,9	48,7	44,9	39,9	40,4	36,5			-	-
10/1/ 10/2/	17,65/1/ 17,71/4/ 17,58/3/	10,00; 3-5	13,59/1/ 13,53/3/ 13,63/4/	t,perc $K_A \cdot 10^2$ $K_B \cdot 10^2$ $K_C \cdot 10^2$	19,61/3/ 19,75/4/	0 5,0 26,4 62,2	0 5,4 26,6 62,4	52	77	117	155	184	212	242			∞	∞
								3,5	5,6	6,5	6,1	6,5	6,9	7,4			-	-
								27,6	28,6	29,9	30,9	31,4	31,1	32,5			-	-
								66,9	63,8	62,5	63,0	62,1	62,0	60,1			-	-
10/1/ 10/2/	9,23/1/ 9,29/4/ 9,12/3/	10,00; 3-5	25,98/1/ 25,79/3/ 25,28/4/	t,perc $K_A \cdot 10^2$ $K_B \cdot 10^2$ $K_C \cdot 10^2$	64,5 /3/ 63,7 /4/	0 4,9 25,8 62,3	0 4,9 26,6 62,3	64	94	129	156	186	211	239			∞	∞
								4,9	5,0	5,0	4,8	4,8	4,9	4,9	26,59/3/		4,9	4,9
								26,0	26,1	26,9	27,0	26,5	27,7	27,3	27,09/4/		26,8	26,8
								69,1	68,9	68,1	68,2	68,7	67,3	67,8			68,3	68,3

IV/b. Táblázat

100⁰-os izomerizációs kísérletek adatai

Hőm.	Det. seb.	Kat.	$K \cdot 10^{-3}$		$K \cdot 10^{-3}$	$X_0 \cdot 10^2$													$K \cdot 10^{-3}$	$X_{\infty} \cdot 10^2$
°C	n ml/perc	csomolyag s: szárm. m.	Skat. ⁰ Skat		Skat. ⁰ Skat	min. max.													Skat. ⁰ Skat	min. max.
2.	3.	4.	5.		6.	7. 8.													9.	10. 11.
4	4	4	4	$X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	4	96,7 2,1 1,2	Kísérleti gázkeverék												4	96,7 2,1 1,2
1,5/2/	129,3/1/	5,00;	0,93/1/	t.perc		0 0	9	37	64	93	123	149	174	203	227	252			60	60
1,5/2/	140,0/4/		0,86/3/	$X_A \cdot 10^2$	0,86/3/	29,7 33,8	41,1	60,5	66,6	70,2	70,0	69,9	73,4	70,4	72,2	74,7			0,86/3/	75,0 78,0
	124,5/3/	3-5	0,96/4/	$X_B \cdot 10^2$	0,96/4/	25,8 30,0	26,6	18,3	17,6	15,2	16,6	16,6	14,3	16,1	15,1	13,8			0,96/4/	12,5 13,9
				$X_C \cdot 10^2$		36,6 41,1	32,2	21,2	15,6	14,6	13,4	12,5	12,3	13,5	12,7	11,5				9,4 10,2
0,3/2/	67,35/1/	5,00;	1,78/1/	t.perc		0 0	20	53	93	124	176	201							60	60
0,6/2/	68,77/4/		1,74/3/	$X_A \cdot 10^2$	1,61/3/	22,9 23,7	31,7	42,3	52,0	57,3	58,8	62,1							1,73/3/	68,5 70,0
	65,86/3/	3-5	1,82/4/	$X_B \cdot 10^2$	1,90/4/	28,3 30,9	34,2	29,5	25,5	23,6	22,4	21,0							1,83/4/	19,4 20,8
				$X_C \cdot 10^2$		37,8 38,3	34,1	28,2	22,5	19,1	18,8	15,9								20,0 21,2
0,4/2/	35,39/1/	5,00;	3,39/2/	t.perc		0 0	24	60	86	115	137	164	193	219	246				60	60
0,6/2/	36,11/4/		3,32/3/	$X_A \cdot 10^2$	3,61/3/	5,4 6,3	15,0	18,0	26,5	29,9	31,7	35,6	40,9	41,8	43,6				3,35/3/	55,6 56,9
	34,84/3/	3-5	3,44/4/	$X_B \cdot 10^2$	3,74/4/	35,1 36,3	33,4	34,2	33,0	33,0	31,7	31,1	29,2	29,6	30,5				3,47/4/	27,9 29,1
				$X_C \cdot 10^2$		57,7 59,1	53,6	47,2	40,5	37,1	34,6	32,3	29,9	28,6	25,9					14,0 16,1
0,3/2/	35,56/1/	10,00;	6,74/1/	t.perc		0 0	25	60	89	135	173	199	230						60	0
1,3/2/	36,24/4/		6,61/3/	$X_A \cdot 10^2$	7,87/3/	8,4 9,0	9,4	10,9	11,7	17,4	19,2	19,6	19,0						6,72/3/	21,5 22,7
	34,99/3/	3-5	6,65/4/	$X_B \cdot 10^2$	8,15/4/	30,5 31,3	32,9	35,6	37,4	35,9	36,7	35,2	36,5						6,96/4/	38,8 42,2
				$X_C \cdot 10^2$		59,9 60,9	57,7	53,5	48,9	46,7	44,1	45,2	42,5							36,0 40,0

IV/a. Táblázat

Polvtatás

- 2 -

Ném.	Bet. seb.	Rat.	$\frac{1}{P} \cdot 10^{-3}$		$\frac{1}{P} \cdot 10^{-3}$	$X_0 \cdot 10^2$										$\frac{1}{P} \cdot 10^{-3}$	$X_{\infty} \cdot 10^2$		
0°	n al/perc	maxim. 6; minim. 4	$\frac{E_{bet}}{E_{bet}}$		$\frac{E_{bet}}{E_{bet}}$	min.	max.									$\frac{E_{bet}}{E_{bet}}$	min.	max.	
2.	3.	4.	5.		6.	7.	8.									9.	10.	11.	
100,1/1/ 1,1/2/	26,50/1/ 26,68/4/ 26,23/3/	10,00; 3-5	9,04/1/ 8,99/3/ 9,13/4/ $X_0 \cdot 10^2$	t, perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$		0 6,0 27,3 66,0	0 6,2 27,7 66,2	22 7,7 28,2 64,1	56 7,5 31,3 61,2	65 9,1 32,3 58,6	132 9,6 33,8 56,6	157 11,5 33,9 54,6	219 12,2 35,9 52,5	245 13,5 34,9 51,6			9,18/3/ 9,33/4/	∞ 15,6 37,1 45,9	∞ 16,9 37,9 46,4
100,7/2/ 1,7/2/	22,76/2/ 22,77/4/ 22,51/3/	10,00; 3-5	10,56/1/ 10,53/3/ 10,64/4/ $X_0 \cdot 10^2$	t, perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$		0 5,6 26,5 65,2	0 5,9 25,1 65,6	59 6,9 30,4 62,7	92 7,4 32,7 59,9	124 8,7 33,6 57,7	128 9,3 34,4 56,3							∞ - - -	∞ - - -
100,1/3/ 1,1/2/	20,80/2/ 20,98/4/ 20,71/3/	10,00; 3-5	11,52/2/ 11,43/3/ 11,57/4/ $X_0 \cdot 10^2$	t, perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$		0 6,8 28,0 64,9	0 6,9 28,2 65,2	15 6,9 28,2 64,9	40 6,8 28,3 64,9	68 7,0 30,1 62,9	113 6,8 30,3 62,9	140 7,9 34,0 58,1	169 8,1 35,4 56,5	197 7,9 26,3 55,8	227 8,8 26,2 55,0			∞ - - -	∞ - - -
98,7/2/ 2,3/2/	17,54/2/ 17,61/4/ 17,32/3/	10,00; 3-5	13,66/2/ 13,45/3/ 13,83/4/ $X_0 \cdot 10^2$	t, perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$		0 6,6 27,9 64,5	0 7,1 28,5 65,5	55 7,8 31,5 60,6	115 9,5 33,5 55,0	250 12,5 35,1 54,4	290 13,2 36,8 51,0	375 13,5 38,6 48,1	410 13,9 38,0 48,1	470 14,6 37,6 47,8	536 12,0 39,6 48,4	590 15,1 37,0 47,9	13,89/3/ 14,28/4/	∞ 18,5 34,2 46,6	∞ 18,7 34,6 47,3
99,8/1/ 1,2/2/	16,68/1/ 17,26/4/ 17,81/3/	10,00; 3-5	14,37/1/ 13,89/3/ 16,18/4/ $X_0 \cdot 10^2$	t, perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$		0 7,0 27,8 68,6	0 7,3 28,2 65,2	50 7,2 29,2 63,5	80 7,6 29,1 61,3	109 7,5 30,7 61,8	149 8,0 31,2 60,8	175 8,3 33,1 58,6	200 8,7 33,1 58,2	231 10,2 33,2 56,6				∞ - - -	∞ - - -

IV/b. Táblázat

felvités

- 3 -

Kis. szám	Hőm.	Det. seb.	Kat.	$\bar{X} \cdot 10^{-3}$		$\bar{X} \cdot 10^{-3}$	$X_0 \cdot 10^2$									$\bar{X} \cdot 10^{-3}$	$X_{\infty} \cdot 10^2$	
	0°	n ml/perc	magyar. g; normál	$\frac{\bar{X}_{\text{kat}}}{\bar{X}_{\text{det}}}$		$\frac{\bar{X}_{\text{kat}}}{\bar{X}_{\text{det}}}$	min.	max.								$\frac{\bar{X}_{\text{kat}}}{\bar{X}_{\text{det}}}$	min.	max.
	1.	2.	3.	4.		5.	7.	8.								9.	10.	11.
20.54.	100,8/1/ 3,2/2/	18,11/1/ 16,21/4/ 15,97/3/	10,80; 3-5	14,88/1/ 14,79/3/ 15,01/4/ $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$	23,86/3/ 24,20/4/	0 7,0 28,8 64,2	0 7,0 28,8 64,2	36 7,4 28,7 63,9	80 6,5 27,9 65,6	107 6,7 29,2 64,1	137 7,9 24,9 67,2	165 6,7 29,5 63,8	197 6,8 30,4 62,8	227 7,1 30,7 62,8		∞ " " "	∞ " " "
20.51.	100,4/1/ 1,6/2/	8,69/1/ 8,74/4/ 8,28/3/	10,00; 3-5	27,86/1/ 27,43/3/ 28,98/4/ $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$	97,9/3/ 103,4/4/	0 6,4 28,7 66,8	0 6,7 27,3 67,0	114 6,2 28,1 65,7	140 6,3 26,7 67,0	170 7,0 30,3 62,7	197 6,8 30,5 62,7	225 6,6 31,2 62,2				∞ " " "	∞ " " "
20.46.	100,6/1/ 1,8/2/	5,81/1/ 5,83/4/ 5,73/3/	10,00; 3-5	41,27/1/ 41,11/2/ 41,68/4/ $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$	t.perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_0 \cdot 10^2$	< 0!	0 6,6 27,0 66,4	0 6,6 27,0 66,4	80 6,8 27,4 65,8	141 6,7 26,5 66,8	174 6,3 27,0 66,7	207 6,3 26,6 67,1	244 6,8 27,5 65,7			43,83/3/ 44,42/4/	∞ 6,6 27,0 66,4	∞ 6,6 27,0 66,4

IV/c. Táblázat

120°-os izomerizációs kísérletek adatai

Kís. szám	Hőm.	Ret. seb.	Kat.	$K_B \cdot 10^{-3}$	$K_B \cdot 10^{-3}$	$X_B \cdot 10^2$	$K_B \cdot 10^{-3}$	$X_{\infty} \cdot 10^2$		
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.		
	°C	ml/perc	mmHg	Skat.°	Skat.°	min. max.	Skat.°	min. max.		
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.		
-	0	0	0	0	0	97,8 1,5 0,7	Kiindulási gázkeverék		0	97,8 1,5 0,7
23.16.	120,0/1/ 2,5/2/	21,74/1/ 22,83/4/ 21,17/3/	0,100; 0,10- 0,32	0,110/1/ 0,105/3/ 0,113/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	0 0 63,0 65,0 10,4 21,0 15,4 16,1	29 55 108 138 165 198 230	60,2 70,6 73,2 73,4 75,7 75,5 74,1 18,3 17,3 15,4 15,4 14,4 13,6 14,7 13,5 12,1 11,4 11,2 9,9 10,9 11,2	0,105/3/ 0,112/4/	74,0 76,0 13,0 15,0 10,0 12,0
23.11.	120,5/1/ 1,0/2/	22,72/1/ 21,23/4/ 22,43/3/	0,500; 0,10- 0,32	0,522/1/ 0,516/3/ 0,534/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	0 0 40,0 44,0 30,0 34,0 24,0 28,0	70 95 125 155 180 205 228	42,1 43,1 43,3 46,0 46,2 46,9 46,0 32,3 31,4 31,0 29,1 30,2 30,3 29,7 25,6 25,5 25,7 22,3 23,6 23,8 24,3	0,517/3/ 0,535/4/	44,0 48,0 28,0 32,0 22,0 26,0
23.10.	120,5/1/ 1,0/2/	18,18/1/ 18,43/4/ 17,95/3/	0,500; 0,10- 0,32	0,659/1/ 0,650/3/ 0,658/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	0 0 - - - - - -	75 103 135 167 192 219 245	46,3 46,7 45,4 42,6 42,1 43,0 41,4 30,1 30,1 31,0 31,5 32,1 30,5 32,4 23,6 23,2 23,6 24,9 25,8 26,5 26,5	0,652/3/ 0,678/4/	35,0 39,0 31,0 35,0 28,0 32,0
23.25.	120,5/1/ 1,0/2/	9,87/1/ 10,09/4/ 9,62/3/	0,420; 0,10- 0,32	1,02 /1/ 1,00 /3/ 1,05 /4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	0 0 9,5 10,4 36,5 37,3 52,5 51,5	61 91 121 155 184 210 241	13,8 15,5 17,4 19,3 20,1 21,2 24,4 37,8 37,9 38,7 39,1 39,4 39,8 38,4 48,4 46,6 43,9 41,6 40,5 39,6 37,2	1,01 /3/ 1,06 /4/	25,2 26,6 39,7 40,7 33,5 34,3
25.09.	120,0/1/ 0,5/2/	7,55/1/ 7,87/4/ 7,38 /3/	0,500; 0,10- 0,32	1,59 /1/ 1,56 /3/ 1,62 /4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$	0 0 0,0 10,0 30,0 34,0	108 137 170 208 238	14,3 15,4 15,8 16,5 17,4 35,3 38,8 39,6 40,7 39,4	1,57 /3/ 1,64 /4/	19,0 20,0 30,0 42,0

IV/a. Sublimant

folytatás.

- 2 -

Hsz. szám	Hőm.		Det. seb. n ml/perc	Kat. G; Hővesztés	$X \cdot 10^{-3}$ $\frac{S_{\text{kat}}}{S_{\text{det}}}$	$X \cdot 10^{-3}$ $\frac{S_{\text{kat}}}{S_{\text{det}}}$	$X \cdot 10^{-2}$										$X \cdot 10^{-3}$ $\frac{S_{\text{kat}}}{S_{\text{det}}}$	$X \cdot 10^{-2}$		
	°C						min.	max.										min.	max.	
	1.	2.							3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.				11.
0.24.	120,5/1/ 0,0/2/	9,72/1/ 9,85/4/ 9,72/3/	0,920; 0,10 - 0,32	2,26/1/ 2,24/3/ 2,27/4/	t.pere $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	2,41/3/	0 7,7 30,5 60,2	0 7,7 32,1 61,8	70 10,4 36,3 53,5	100 12,2 37,4 50,5	140 14,2 38,4 47,4	168 15,0 39,5 45,7	202 15,8 39,8 44,4	229 17,0 38,6 44,4			2,27/3/ 2,32/4/	∞ 19,0 37,0 40,0	∞ 19,6 41,0 44,0	
	∅	∅	∅	∅	$X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	∅	96,7 2,1 1,2	Kisbuborék gázcsapda								∅		96,7 2,1 1,2		
0.01.	120,5/1/ 1,3/2/	131,3/1/ 137,4/4/ 126,1/3/	5,00; 3-5	0,91/1/ 0,87/3/ 0,95/4/	t.pere $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	0,90/3/	0 22,0 34,0 38,6	0 27,0 37,0 40,7	2 27,6 36,7 55,7	40 46,8 34,8 28,4	69 32,3 23,2 24,5	104 51,7 22,9 25,4	130 52,6 24,8 22,6	160 54,8 25,2 22,0	190 55,2 22,2 22,6	217 59,3 20,3 20,4	0,88/3/ 0,96/4/	∞ 60,0 18,0 16,0	∞ 64,0 22,0 20,0	
0.45	120,4/1/ 1,6/2/	62,65/1/ 63,48/4/ 61,95/3/	5,00; 3-5	1,91/1/ 1,89/3/ 1,94/4/	t.pere $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	1,99/3/	0 9,7 33,1 55,4	0 10,9 34,3 56,6	14 15,7 34,1 50,2	43 22,6 35,7 41,7	71 27,8 34,4 37,8	106 30,4 33,9 39,7	137 33,3 32,6 34,1	166 32,6 35,9 31,5	194 33,4 33,3 33,3		1,91/3/ 1,96/4/	∞ 36,2 34,5 28,7	∞ 36,6 34,8 29,2	
0.44	119,6/1/ 2,2/2/	47,42/1/ 48,75/4/ 46,75/3/	5,00; 3-5	2,53/1/ 2,46/3/ 2,38/4/	t.pere $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	2,64/3/	0 9,0 32,5 50,0	0 10,0 31,5 50,0	18 13,2 33,7 42,0	49 16,6 34,1 45,8	80 20,7 33,5 45,8	105 22,6 33,7 44,0	150 24,2 34,5 44,0	190 28,6 36,1 44,0			2,49/3/ 2,59/4/	∞ 27,6 - -	∞ 27,8 - -	

IV/c. Mőblázat

polytálasz.

- 3 -

Kis. szám	Hőm. °C	Bec. seb. n ml/perc	Kor. s; min.	$X \cdot 10^{-3}$		$X \cdot 10^{-3}$		$X \cdot 10^{-2}$										$X \cdot 10^{-3}$		$X \cdot 10^{-2}$	
				Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.	Kor. s; min.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
20.42.	119,8/1/ 2,2/2/	56,73/1/ 58,09/4/ 55,16/3/	10,00; 3-5	4,22/1/ 4,12/3/ 4,35/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	4,68/3/ 4,94/4/	0 7,4 30,6 61,0	0 8,2 31,2 61,6	17 9,1 30,9 60,1	75 11,5 32,9 55,6	107 12,9 34,0 53,1	136 13,9 33,7 52,4	165 15,2 33,7 51,1	195 16,9 35,2 49,9	225 16,3 35,9 47,8			4,20/3/ 4,43/4/	19,6 - -	20,4 - -	
20.43.	120,2/1/ 2,2/2/	38,59/1/ 39,05/4/ 38,09/3/	10,00; 3-5	6,21/1/ 6,14/3/ 6,30/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	7,49/3/ 7,68/4/	0 7,7 27,8 64,2	0 7,9 28,0 64,4	25 7,9 28,2 63,9	65 8,1 30,4 61,5	126 8,4 30,9 60,7	146 9,3 31,2 59,5	177 9,8 33,0 57,2	207 9,9 33,2 56,9	244 11,7 34,9 53,4				∞ - -	∞ - -	
20.41.	120,2/1/ 1,8/2/	27,57/1/ 28,50/4/ 26,83/3/	10,00; 3-5	8,76/1/ 8,41/3/ 8,93/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	11,21/3/ 11,91/4/	0 8,2 28,8 62,0	0 8,2 29,8 63,0	41 7,5 30,0 62,5	66 8,2 30,3 61,5	93 8,0 31,0 61,0	121 8,1 30,7 61,2	146 8,5 30,5 61,0	176 8,3 31,0 60,7	204 8,5 31,6 59,9			8,64/3/ 9,18/4/	8,2 - -	8,2 - -	
20.40.	119,7/1/ 0,5/2/	12,91/1/ 13,07/4/ 12,64/3/	10,00; 3-5	18,56/1/ 18,33/3/ 18,97/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	39,85/3/ 41,24/4/	0 7,7 30,2 61,6	0 7,7 30,7 62,1	52 7,9 28,7 63,4	61 7,7 29,4 62,7	110 7,2 31,0 61,8	136 7,6 29,1 63,3	163 7,3 28,7 64,0	194 7,6 28,4 64,0	224 8,3 27,5 64,2			19,48/3/ 20,16/4/	7,7 - -	7,7 - -	
20.38.	120,9/1/ 1,9/2/	5,08/1/ 5,99/4/ 5,82/3/	10,00; 3-5	40,76/1/ 40,00/3/ 41,18/4/	t,perc $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	< 01	0 7,7 27,9 64,4	0 7,7 27,9 64,4	175 7,7 27,7 64,6	310 7,7 28,1 64,2								43,81/3/ 43,11/4/	∞ 7,7 27,9 64,4	∞ 7,7 27,9 64,4	

150°-os izomerizációs kiindulási adatok

Kis. szám	Hőm.	Det. seb.	Kat.	$\bar{X} \cdot 10^{-3}$	$\bar{X} \cdot 10^{-3}$	$X_0 \cdot 10^2$											$\bar{X} \cdot 10^{-3}$	$X_{\infty} \cdot 10^2$	
	°C	ml/perc	kat. s: min	$\frac{\bar{X}_{kat}}{\bar{X}_{det}}$	$\frac{\bar{X}_{kat}}{\bar{X}_{det}}$	min. max.											$\frac{\bar{X}_{kat}}{\bar{X}_{det}}$	min. max.	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.											9.	10. 11.
-	°	°	°	°	$X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	98,1 1,2 0,7	Kiindulási geology										°	98,1 1,2 0,7	
22.20.	130,0/1/ 0,5/2/	39,05/1/ 40,51/4/ 39,47/3/	0,030/1/ 0,10-0,030/3/ 0,32 0,030/4/	0,030/1/ $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	t.porc $X_4 \cdot 10^2$ $X_5 \cdot 10^2$ $X_6 \cdot 10^2$	0 0 75,0 78,7 13,4 15,0 9,2 10,7	30 60 91 135 164 197 230	78,8 80,3 81,8 84,7 85,2 82,7 12,0 10,7 9,6 10,1 10,5 8,7 9,2 7,7 7,5 5,7 6,7 6,8			0,030/3/ 0,030/4/	∞ ∞ 84,1 86,0 8,8 10,8 4,4 5,9							
23.15.	129,5/1/ 1,3/2/	16,53/1/ 16,00/4/ 16,23/3/	0,100/1/ 0,10-0,142/3/ 0,32 0,142/4/	0,145/1/ $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	t.porc $X_4 \cdot 10^2$ $X_5 \cdot 10^2$ $X_6 \cdot 10^2$	0 0 41,0 45,0 31,3 33,3 25,7 25,7	60 90 120 152 183 215 248	43,1 44,1 45,3 43,9 43,3 46,2 46,7 30,3 30,3 29,5 30,0 30,5 28,0 28,4 25,6 25,6 25,3 26,1 26,2 25,8 24,9			0,142/3/ 0,142/4/	∞ ∞ 45,3 47,5 26,8 29,0 25,7 25,7							
23.19.	130,0/1/ 0,0/2/	23,42/1/ 23,62/4/ 23,21/3/	0,200/1/ 0,10-0,203/3/ 0,32 0,203/4/	0,200/1/ $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	t.porc $X_4 \cdot 10^2$ $X_5 \cdot 10^2$ $X_6 \cdot 10^2$	0 0 37,2 39,0 32,5 34,3 27,8 29,2	40 125 155 185 215 245	40,0 42,2 43,2 43,5 44,6 46,2 33,2 31,1 31,9 30,1 30,5 29,0 27,0 26,7 24,9 26,4 24,9 24,8			0,203/3/ 0,203/4/	∞ ∞ - - - - 20,0 24,0							
23.18.	130,0/1/ 1,0/2/	23,70/1/ 24,60/4/ 24,27/3/	0,400/1/ 0,10-0,390/3/ 0,32 0,412/4/	0,400/1/ $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	t.porc $X_4 \cdot 10^2$ $X_5 \cdot 10^2$ $X_6 \cdot 10^2$	0 0 - - - - - -	62 93 122 148 178 208 238	30,7 29,9 30,3 30,7 28,5 28,8 27,7 34,6 35,3 35,9 35,5 37,0 36,6 36,0 34,7 34,6 33,8 33,8 34,5 34,6 36,2			0,390/3/ 0,412/4/	∞ ∞ 24,0 28,0 34,0 38,0 36,0 40,0							

IV/d. Táblázat

folytatása.

- 2 -

Fig. szám	Hőm. °C	Det. seb. ml/perc	Kat. mennyiség; mólm. m	$K \cdot 10^{-3}$		$K_1 \cdot 10^{-3}$	$K_2 \cdot 10^{-3}$		$K_3 \cdot 10^{-3}$									$K_4 \cdot 10^{-3}$		$K_5 \cdot 10^{-3}$	
				$\frac{K_{\text{kat}}}{K_{\text{det}}}$	$\frac{K_{\text{kat}}}{K_{\text{det}}}$		min.	max.										$\frac{K_{\text{kat}}}{K_{\text{det}}}$	min.	max.	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.		
23.23.	130,0/1/ 1,0/2/	14,10/1/ 14,75/4/ 13,50/3/	0,400; 0,10- 0,32	0,650/1/ 0,650/3/ 0,710/4/	t.pere $K_1 \cdot 10^2$ $K_2 \cdot 10^2$ $K_3 \cdot 10^2$	0 11,0 33,0 50,0	0 15,0 37,0 54,0	30 17,3 37,0 45,7	30 22,6 36,1 41,3	117 25,6 34,1 40,3	150 26,5 36,5 35,0	179 29,5 36,7 31,8	220 29,6 36,0 34,4	246 28,2 37,3 34,5				0,650/3/ 0,710/4/	29,0 36,0 33,5	30,0 37,0 34,5	
23.04.	130,0/1/ 0,5/2/	10,65/1/ 10,98/4/ 10,45/3/	0,503; 0,10- 0,32	1,14/1/ 1,10/3/ 1,16/4/	t.pere $K_1 \cdot 10^2$ $K_2 \cdot 10^2$ $K_3 \cdot 10^2$	0 - -	0 - -	77 22,0 39,4 36,6	115 24,5 38,0 37,5	192 22,1 39,7 38,2	190 23,1 38,9 38,0	206 23,7 38,7 37,6	256 23,4 37,8 30,8				1,13/3/ 1,19/4/	23,1 36,8 38,1	23,1 36,8 38,1		
23.21.	130,0/1/ 1,0/2/	7,34/1/ 7,45/4/ 7,22/3/	0,900; 0,10- 0,32	2,94/1/ 2,90/3/ 2,99/4/	t.pere $K_1 \cdot 10^2$ $K_2 \cdot 10^2$ $K_3 \cdot 10^2$	0 8,2 29,3 62,5	0 8,2 29,3 62,5	75 7,4 32,2 60,4	115 9,3 33,5 57,2	152 10,0 32,2 57,8	185 10,0 32,2 57,8	219 10,0 32,2 57,8				2,95/3/ 3,05/4/	10,0 32,2 57,8	10,0 32,2 57,8			
-	Ø	Ø	Ø	Ø	$K_1 \cdot 10^2$ $K_2 \cdot 10^2$ $K_3 \cdot 10^2$	96,1 1,2 0,7		kiindulási gázsebesség								Ø	96,1 1,2 0,7				
24.02.	130,0/1/ 1,0/2/	125,4/1/ 131,7/4/ 120,0/3/	5,00; 3-5	0,95/1/ 0,91/3/ 0,99/4/	t.pere $K_1 \cdot 10^2$ $K_2 \cdot 10^2$ $K_3 \cdot 10^2$	0 13,0 37,0 44,0	0 17,0 41,0 48,0	40 25,7 40,5 33,8	69 39,2 27,4 33,4	95 40,2 27,8 32,0	124 41,7 26,8 31,5	150 43,2 26,8 30,6	177 42,8 26,8 29,9	205 44,5 26,1 29,9	233 44,8 25,3 29,9				0,92/3/ 1,00/4/	47,8 24,5 25,6	48,8 26,1 27,2

IV/a. Bilázet

folviatása.

- 3 -

Vis. szám	Hőm. °C	Bat. seb. m al/perc	Hat. G; kcal/m²	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$		$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$		$X_{\infty} \cdot 10^2$										$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$		$X_{\infty} \cdot 10^2$	
				$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ G kcal/m²	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ G kcal/m²	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ G kcal/m²	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ G kcal/m²	min.	max.									$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ G kcal/m²	$\frac{1}{\rho} \cdot 10^{-3}$ G kcal/m²	min.	max.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	
4.03.	130,0/1/ 1,0/2/	62,0/1/ 63,8/4/ 59,7/3/	5,00; 3-5	1,93/1/ 1,88/3/ 2,01/4/ $X_{\infty} \cdot 10^2$	t.pere $X_{\infty} \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	2,00/3/ 2,14/4/	0 13,0 30,3 34,0	0 14,3 32,3 36,0	14 40 66 94 120 148 180 207 234	15,0 18,3 32,0 33,0	19,0 22,6 32,3 33,3	22,6 21,4 31,3 32,2	21,7 21,1 31,7 31,7	22,6 24,2 32,5 31,3	24,2 24,2 31,3 31,3	24,2 24,2 31,3 31,3	24,2 24,2 31,3 31,3	1,91/3/ 2,04/4/	23,5 31,0 42,5	25,5 33,0 44,5	
8.60.	139,6/1/ 1,1/2/	37,50/1/ 37,99/4/ 36,99/3/	5,00; 3-5	3,20/1/ 3,13/3/ 3,24/4/ $X_{\infty} \cdot 10^2$	t.pere $X_{\infty} \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	3,50/3/ 3,65/4/	0 7,3 32,3 39,0	0 8,4 33,3 39,5	25 59 87 118 140 180 210 240	11,2 12,5 32,0 33,2	13,4 14,9 32,9 33,7	16,0 16,9 33,5 33,5	16,9 16,4 33,0 33,5	16,4 16,6 33,5 33,9	16,6 16,6 33,5 33,9	16,6 16,6 33,5 33,9	16,6 16,6 33,5 33,9	3,22/3/ 3,31/4/	17,9 34,0 47,9	18,1 34,1 48,6	
20.56.	129,2/1/ 1,7/2/	16,52/1/ 16,61/4/ 16,41/3/	10,00; 3-5	14,51/1/ 14,43/3/ 14,61/4/ $X_{\infty} \cdot 10^2$	t.pere $X_{\infty} \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$ $X_{\infty} \cdot 10^2$	25,8/3/ 26,1/4/	0 7,9 29,6 62,3	0 7,9 29,6 62,5	70 96 121 147 173 199 226	7,7 7,9 29,0 63,3	7,6 7,9 29,5 62,2	7,8 7,8 29,6 62,6	7,8 7,8 30,1 62,1	8,0 8,0 29,4 62,6	8,2 8,2 29,6 62,0	8,2 8,2 29,6 62,0	8,2 8,2 29,6 62,0	15,3/3/ 15,7/4/	7,9 29,6 62,5	7,9 29,6 62,5	

IV/a. Táblázat.

150⁰-os iszomerizációs kísérletek adatai

Kis. szám	Hőm.	Dot. seb.	Kat.	$K \cdot 10^{-2}$		$K \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-2}$									$K \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-2}$	
	°C	n ml/perc	menyiség g minian	$K_{cat} \cdot 10^{-2}$		$K_{cat} \cdot 10^{-2}$	min.	max.								$K_{cat} \cdot 10^{-2}$	min.	max.
1.	2.	3.	4.	5.		6.	7.	8.								9.	10.	11.
-	ø	ø	ø	ø	$X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	ø	98,0 1,2 0,8		kiindulási gázösszet.							ø	98,0 1,2 0,8	
3.22.	150,5/1/ 1,0/2/	40,10/1/ 40,71/4/ 39,63/3/	0,050; 0,10- 0,32	0,299/1/ 0,294/3/ 0,302/4/	t.pero $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	0 0,294/3/ 0,302/4/	0 68,0 17,8	0 89,6 19,4	23 72,1 15,6	52 75,1 13,1	85 76,7 13,2	117 79,2 13,5	151 82,4 10,0	195 82,6 10,2	225 82,8 9,4	0,294/3/ 0,302/4/	82,5 9,5 6,5	83,5 10,5 7,5
3.17.	151,0/1/ 1,0/2/	19,06/1/ 19,32/4/ 18,87/3/	0,100; 0,10- 0,32	1,26 /1/ 1,24 /3/ 1,27 /4/	t.pero $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	0 1,24 /3/ 1,27 /4/	0 14,0 40,0	0 18,0 44,0	33 20,9 36,6	69 19,5 34,3	105 21,9 37,3	135 23,1 36,0	169 24,4 36,1	248 21,9 39,7		1,24 /3/ 1,27 /4/	24,0 37,0 34,0	28,0 41,0 36,0
3.13.	150,0/1/ 0,5/2/	20,21/1/ 21,19/4/ 18,04/3/	0,200; 0,10- 0,32	2,37 /1/ 2,26 /3/ 2,66 /4/	t.pero $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	0 2,26 /3/ 2,66 /4/	0 12,0 45,0	0 16,0 47,0	60 19,1 39,5	110 23,1 38,2	135 23,9 38,1	170 23,4 38,0	203 24,7 38,1	235 25,9 37,5			∞ - -	∞ - -
3.12.	150,0/1/ 1,0/2/	6,74/2/ 6,98/4/ 6,52/3/	0,100; 0,10- 0,32	3,55 /1/ 3,43 /3/ 3,68 /4/	t.pero $X_A \cdot 10^2$ $X_B \cdot 10^2$ $X_C \cdot 10^2$	0 3,47 /3/ 3,72 /4/	0 9,7 28,6	0 11,0 39,8	92 12,9 37,0	126 13,8 35,9	201 14,9 37,3	227 15,7 37,7				3,44 /3/ 3,69 /4/	16,4 - -	17,6 - -

IV/e. Solifrat

polytatic.

- 2 -

No.	H ₂ O.	Det. seb.	Kat.	$\bar{K} \cdot 10^{-2}$		$\bar{K} \cdot 10^{-2}$		$K_0 \cdot 10^2$										$\bar{K} \cdot 10^{-2}$		$K_{00} \cdot 10^2$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
				$\frac{\bar{K}_{cat}}{\bar{K}_{det}}$	$\frac{\bar{K}_{cat}}{\bar{K}_{det}}$	$\frac{\bar{K}_{cat}}{\bar{K}_{det}}$	$\frac{\bar{K}_{cat}}{\bar{K}_{det}}$	min.	max.									$\frac{\bar{K}_{cat}}{\bar{K}_{det}}$	$\frac{\bar{K}_{cat}}{\bar{K}_{det}}$	min.	max.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

№п.	№см.	Det. sch.	Kat.	$X \cdot 10^{-2}$		$X \cdot 10^{-2}$			$K \cdot 10^{-2}$										$X_{00} \cdot 10^2$	
	с°	n ml/pure	temp. t, °C	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	min.	max.	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	$\frac{S_{kat} \cdot S}{S_{det}}$	min.	max.	
																				9.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	
1.	150,5/1/ 0,5/2/	134,0/1/ 140,9/2/ 128,4/3/	5,00; 3-5	8,94/1/ 8,51/3/ 9,55/4/	t.pers $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	8,80/3/ 9,28/4/	0 17,8 32,8 48,0	0 18,6 31,6 49,0	7 19,2 32,5 46,5	32 24,5 34,0 41,5	62 26,1 31,4 42,5	92 29,4 30,3 40,3	119 31,5 29,5 39,0	149 32,1 29,5 38,8	178 39,4 27,1 33,5	202 38,6 26,5 34,9	232 42,3 25,4 32,3	∞ - - -	∞ - - -	
2.	150,1/1/ 1,9/2/	70,72/1/ 72,42/2/ 69,41/3/	5,00; 3-5	16,9/1/ 16,5/3/ 17,3/4/	t.pers $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	17,6/3/ 18,4/4/	0 15,2 32,5 51,5	0 19,5 33,1 52,2	27 15,4 33,3 51,3	65 15,6 33,4 52,0	125 16,0 33,4 50,6	151 17,3 32,9 50,2	195 19,4 34,1 46,5					∞ - - -	∞ - - -	
3.	150,8/1/ 1,4/2/	37,42/1/ 37,80/2/ 37,15/3/	5,00; 3-5	32,0/1/ 31,7/3/ 32,3/4/	t.pers $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	35,6/3/ 36,3/4/	0 11,0 32,2 56,8	0 11,0 32,2 56,8	37 11,2 32,4 56,4	72 10,6 32,0 57,4	101 11,0 32,7 58,3	131 11,2 32,1 56,7	165 10,8 32,1 57,1	230 11,1 31,8 57,1				32,7/3/ 33,3/4/	11,0 32,2 56,8	11,0 32,2 56,8
4.	149,8/1/ 1,6/2/	36,64/1/ 36,88/2/ 36,48/3/	10,00; 3-5	65,4/1/ 65,0/3/ 65,7/4/	t.pers $X_1 \cdot 10^2$ $X_2 \cdot 10^2$ $X_3 \cdot 10^2$	64,4/3/ 65,3/4/	0 9,2 30,4 60,4	0 9,2 30,4 60,4	20 9,1 31,7 59,2	60 9,4 29,2 61,4	88 9,2 30,2 60,6	120 9,3 30,4 60,3						69,1/3/ 69,2/4/	9,2 30,4 60,4	9,2 30,4 60,4

7. Táblázat

Az adszorbedt polimer mennyiségének meghatározása

Fig. szám	Ném.	Ads. mennyiség	Fig. 186, t_1	B.t. t_1	Képz. polim./l.	$P \cdot 10^2$	$\frac{1}{\infty} \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^3$	Adszorbedt polimer	
	$^{\circ}\text{C}$	δ_{kat}	perc	δ_b	δ_p			perc ⁻¹	perc ⁻¹	δ_b δ_{kat}	$\frac{m_p}{m_b}$ [3]
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
20.61.	70	10	240	5,55	0,126	2,3	3,9	9,0	6,90	0,21	64
20.62.	70	10	245	10,8	0,127	1,2	2,4	6,5	5,63	0,42	166
20.46.	100	10	245	3,56	0,137	5,5	9,3	9,0	7,20	0,13	52
20.47.	100	10	240	13,6	0,362	2,1	3,3	8,5	9,69	0,16	66
20.48.	100	10	245	16,2	0,305	1,9	3,2	9,1	9,88	0,17	68
20.57.	150	10	240	3,54	0,610	17,2	26,5	11,0	9,96	0,14	56
20.59.	150	10	240	5,47	0,769	14,0	21,8	10,8	9,50	0,19	75
20.36.	150	5	240	22,4	0,794	3,5	5,6	10,1	7,95	0,34	136
20.59.	150	10	245	35,2	1,447	4,1	5,6	15,0	8,29	0,43	172

/1/ $\int_0^1 \infty (1-e^{-ft}) dt$

/2/ 21. ábrán látható polimerizációs kinetikai görbék által meghatározott leginkább valószínű értékek.


/3/ bütün monomerten számítva.


VI. Táblázat


A polimer elemzés eredményei

Kis. szám	HGM. g	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^2$	Polimer összetétele C_{10} alatt, % (± 30 rel.)						Polimer átlagos mol- súly	Átlagos polim. fok.
		$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$		"A"	"B"	"C"	"D"	"E"	"F"		
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
20.32.	100	13,6	4,6	0	0	0	0	0	100		
20.42.	120	4,2	2,0	0	0	9	0	12	79		
20.43.	120	6,2	3,2	0	0	13	0	11	76		
20.60.	150	3,2	3,7							190	3,4
20.37.	150	1,7	~ 2	0	0	24	1	23	52	190	3,4
20.36.	150	3,2	3,7	0	0	32	4	14	50		
20.38.	150	4,2	5,4							150	3,7
20.35.	150	6,5	11,8	0,1	3	22	2	32	41	150	3,2
20.34.	150	11,0	12,5	0	0	25	0	32	43		
20.33.	150	14,3	16,4	0	0	27	0	30	43	210	3,7
20.58.	150	20,9	19,6	1	8	48	0	29	14	190	3,4
20.37.	150	40,6	26,6	0	0	24	0	25	51		


"A" : n-hexán, 


"B" : 2,2,4-trimetil-pentán, 


"C" : 2,3,4-trimetil-pentán, 


"D" : 3,3-dimetil-hexán, 


"E" : 1,2,4-trimetil-ciklopentán, 

1,1,3-trimetil-ciklopentán, 

"F" : 1,1-dimetil-ciklohexán, 

1,4-dimetil-ciklohexán, 

1-metil-2-etil-ciklopentán, 

3,3,5-trimetil-hexán, 

VII/a. Táblázat

Által. értékek, átlagosan számítottak az adatok

Vagyislet Nóva	$\Delta \rho$ kg/m ³	ρ kg/m ³	ρ kg/m ³	ρ kg/m ³	ρ kg/m ³	ρ kg/m ³	ρ kg/m ³	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
C_2H_4	- 2,96	/72/	73,42	/61/	427	/73/	40,7	/73/
C_3H_6	- 18,62	/72/	119,61	/61/	569	/73/	18,9	/73/
$C_{12}H_{26}$	- 39,34	/72/	147,34	/61/	656	/73/	9,70	/73/

VII/b. Táblázat

133-1. /72./ roszkó társaságának vegyesülési állapota

$\frac{1}{\lambda}$	K_1	$K_2 = \frac{K_1}{K_2}$		
1.	2.	3.	4.	5.
25	3258	$2,34 \cdot 10^8$	3362	$2,08 \cdot 10^8$
60	274,8	$1,07 \cdot 10^6$	204,5	$1,21 \cdot 10^6$
80	70,92	$6,76 \cdot 10^4$	62,2	$7,42 \cdot 10^4$
100	25,82	6607	26,63	7380
120	9,840	767,4	9,89	650
150	3,627	43,65	3,635	40,6

VIII. Táblázat

Folyadékok és levegő sűrűsége

hőm.	$\rho_{\text{polim.}} \cdot 10^3$ t=20°C-n	$\rho_{\text{polim.}} \cdot 10^3$ t=100°C-n	$\rho_{\text{levegő}} \cdot 10^3$ t=20°C-n
°C			
1.	2.	3.	4.
70		0,36	98
100	4,55	0,66	142
120	5,16	1,00	360
130		2,02	690
150	6,16	3,44	2000

IX. Táblázat

Kisérleti adatak metaklorozotil aranyozási p-butilén gázoknál
Átlagértékek, 1-órán

Isomer	70	100	120	130	150
°C					
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1-butén	4,9 ⁰	6,0 ⁷	7,6 ⁰	7,8 ⁰	9,3 ⁸
cis-2-butén	25,8	26,2	28,7	29,0	29,7
transz-2-butén	68,3	64,9	63,6	63,1	60,9

3. Táblázat

Kisajlott állapot alapján átlagoltaként meghatározott
egyensúlyi állandók:

Egyensúlyi állapot	0	40	60	120	160	200
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
K_1	9,40	6,73	4,89	3,775	3,465	2,575
K_2	3,31	2,86	2,475	2,20	2,00	1,83

II. Táblázat

Definitonál meghatározott egyensúlyi állandósátságok, T. 10²

Ismeret	0	40	60	120	160	200	For.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1-buten	1,96	3,15	4,98	7,82	9,18	11,40	/86/
	2,33	3,63	5,35	7,66	9,85	12,09	/87/
	2,41	3,71	5,56	7,63	9,81	11,99	lit.
1,2-dibuten	19,5	22,3	24,9	27,9	28,6	29,6	/86/
	20,0	22,9	25,9	28,2	29,9	31,3	/87/
	22,7	25,0	27,2	28,9	30,0	30,8	lit.
2,3-dibuten	78,5	74,7	70,2	66,0	62,2	58,9	/86/
	77,9	73,4	68,5	64,1	60,2	56,6	/87/
	75,4	71,4	67,3	63,5	60,1	57,3	lit.

XII. Működés

szűrés leírása a szűrés 11. / 7. / részénél
/szűrés szűrés 11. / 7. / részénél

Wm.	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_4 \cdot 10^3$	$\frac{k_1}{k_2}$
α°	$\frac{k_1}{k_2} = 0,812$				$\frac{k_1}{k_2}$
1.	2.	3.	4.	5.	6.
Működés szűrés 11. / 7. / részénél					
90	0,15	0,26	0,033	0,42	1,3
100	0,3	0,36	0,031	0,52	1,7
120	2,3	0,9	0,11	0,9	2,3
130	2,2	1,2	0,15	1,1	2,0
150	3,0	2,3	0,23	1,9	1,6
Működés szűrés szűrés 11. / 7. / részénél					
120	2,3	1,1	0,24	1,2	2,0
130	2,3	1,1	0,30	2,0	2,0
150	2,3	3,0	0,9	3,6	2,5
37. rész szűrés					2,0
38. rész szűrés					1,9

VIII. Táblázat

A katalizátor hatékonyasága az izomerizációkor

No.	φ_n	φ_n	$\eta_n \cdot 10^2$	$\eta_n \cdot 10^2$	φ_n	φ_n	$\eta_n \cdot 10^2$	$\eta_n \cdot 10^2$	$\Theta_{\text{bután},s}$							
	$t = 0$ -ban				$t = \infty$ -ben				$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{s_{\text{kat}} \cdot E}{s_{\text{bat}}}$						
	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	0,10	0,15	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	1,80
1	0,12	2,5	100 \pm 0	75 \pm 10	0,45	9,5	98 \pm 1	22 \pm 5	1,00	1,00	1,00	0,84	0,76	0,67	0,58	0,48
2	0,35	7,2	98 \pm 0,5	25 \pm 5	0,75	15	97 \pm 1	20 \pm 5	1,00	0,93	0,75	0,52	0,39	0,33	0,28	0,24
3	0,55	11	97 \pm 1	25 \pm 5					1,00	0,92	0,70	0,49	0,51	*	*	*

az értékelést a konverzió görbének lezárása érdekében megkíséreltük már nem végezhetjük el.

IV. Mérés

Medveség hatása a polimerizációs aktivitásra

Mérésvezérlések: /1/ átlagérték a mérés teljes időtartama alatt /2/ minimálisan mért, ill. számított érték
/2/ maximális ingadozás a mérés folyamán /3/ maximálisan mért, ill. számított érték.

Kís. szám	Adm.	Net. seb.	Kat.	$\frac{K}{S} \cdot 10^{-3}$		$P_0 \cdot 10^2$									W_{∞}	Kond. szám.	$P_{\infty} \cdot 10^2$
1.	2.	3. ml/perc	4. mennyiség g; méret mm	5. $\frac{K}{S}$ kat. s		6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
22.01	98,5/1/ 0,0/2/	16,23/1/ 17,08/4/ 14,98/3/	10,00; 3-5	14,76/1/ 14,03/3/ 15,00/4/	t. perc H. s	0 39,5/3/ 44,9/4/	23	33	54	93	109	130	170	280	∞ 5,5/3/ 6,2/4/	17	4,8/3/ 5,2/4/
22.02.	98,4/1/ 0,4/2/	16,95/1/ 17,06/4/ 16,24/3/	10,00; 3-5	14,14/1/ 14,05/3/ 14,23/4/	t. perc H. s	0 32,0/3/ 45,0/4/	25	36	62	132	210	227			∞ -1,5/3/ -0,5/4/	16,5	0,0/2/ 0,4/4/
22.03.	99,4/1/ 1,1/2/	17,32/1/ 17,54/4/ 17,02/3/	10,00; 3-5	13,63/2/ 13,58/3/ 14,08/4/	t. perc H. s	0 6,3/3/ 6,6/4/	32	33	130	225					∞ 0,0		0,0

III. Results

Exp. No.	Time, sec.	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{-3}$		$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{-3}$		$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{-3}$	
		8	8		8	8	8	8
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
20.32.	120	40.0	-	43.0	1.7	0.0	4.0	0.0
		41.2	-	45.1	2.5	0.2	7.0	0.2
20.35.	130	40.0	-	45.4	2.0	0.0	4.5	0.0
		42.2	-	47.4	6.0	0.1	6.5	0.3
20.37	150	1.65	1.76	1.70	0.0	0.0	0.0	0.0
		1.73	1.88	1.67	0.0	0.0	0.0	0.0
20.36	150	3.17	3.36	3.21	0.0	0.0	0.0	0.0
		3.23	3.33	3.33	0.1	0.1	0.0	0.0
20.35.	150	6.50	6.44	6.31	0.0	0.0	0.0	0.0
		6.37	6.33	6.36	0.1	0.1	0.1	0.1
20.34	150	10.0	10.0	11.0	0.1	0.1	0.0	0.1
		11.1	10.0	12.0	0.1	0.1	1.0	0.0
20.33.	150	14.0	14.3	14.0	0.3	0.3	0.0	0.0
		14.4	14.7	15.0	0.3	0.1	0.3	0.3
20.32.	150	20.0	23.1	23.2	0.2	0.0	3.0	0.0
		21.2	23.9	24.0	0.0	0.0	7.0	0.1
20.30.	150	23.0	23.0	23.0	1.0	0.1	7.0	0.0
		26.6	26.6	30.5	1.0	0.2	11.0	1.1
20.37.	150	30.7	-	37.4	0.0	0.2	0.7	1.0
		32.1	-	50.1	2.0	0.3	12.0	0.0

372. 392. 393.

Vegyes	ΔH° kcal/mol.	ΔS° cal/mol. $^\circ$	Isot.
1.	2.	3.	4.
n-bután	- 1,35 ⁸	71,47 ⁸	
i-bután	- 3,34	70,17	/72./83./
1-butén	+ 0,23	73,48	/72./83./
n-butén	+ 29,41	74,10	/72./83./
1,7-dicloridán	+ 10,10	112,40	
1,11-dicloridán	- 9,53	147,13	
1-dicloridán	- 39,32	147,34	/72./83./

Polimer	ΔH° kcal/mol.	ΔS° cal/mol. $^\circ$	ΔG° kcal/mol.	ΔG° cal/mol.
1.	2.	3.	4.	5.
/92./	- 1,51	- 1,50	3,13	-
/97./	- 0,99	+ 0,41	1,363	9,520,5
/98./	+ 39,39	+ 37,16	6,95.10 ⁻³	2,020,2

155⁸-on tompolimerizációját egyenúlyban lévő n-bután elegye vonatkozik.

20 %-os polimerizációját megfigyelték 10:1 $C_4H_8 : C_{12}H_{24}$ arány esetén.

Table 1

Time	Temp.	$\sigma \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
h.	°C	$\sigma_{\text{int}} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{ext}} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{int}} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{ext}} \cdot 10^{-3}$
1.	2.	3.	4.	5.	6.
04.03.	150	15.4	33	25.4	1.1
04.07.	150	9.0	45	12.0	0.4